

მარეხი ღიბრაძე

**$Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემაში სპილენძზე მინასაფარების
შედგენილობების პროგნოზირება და სინთეზი**

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის
მოსაპოვებლად

სადისერტაციო პროგრამა - ქიმია
შიფრი - 0503

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, 0175, საქართველო
2020

საავტორო უფლება © 2020 მარეხი ღიბრაძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავცანით მარეხი ღიბრამის მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: „ $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემაში სპილენძზე მინასაფარების შედგენილობების პროგნოზირება და სინთეზი“ და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

სამეცნიერო თანახელმძღვანელები:

ემერიტუს-პროფესორი

არჩილ სარუხანიშვილი

ასოცირებული პროფესორი ვლადიმერ გორდელაძე

რეცენზენტი: -----

რეცენზენტი: -----

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2020 წელი

ავტორი: მარეხი ღიბრაძე
დასახელება: „ $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემაში სპილენძზე მინასაფარების შედგენილობების პროგნოზირება და სინთეზი“
ფაკულტეტი: ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის
ხარისხი: ქიმიის დოქტორი
სხდომა ჩატარდა: _____ 2020წ.

ინდივიდუალური პროგნოზების ან ინსტიტუტების მიერ ზემომოყვანილი დასახელების დისერტაციის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

ავტორის ხელმოწერა

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო უფლებებით დაცულ მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა იმ მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიკურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.

ნაშრომი ეძღვნება ღვაწლმოსილი პედაგოგისა და მეცნიერის, პროფესორ-ემერიტუსის არჩილ სარუხანიშვილის ნათელ ხსოვნას. მის სახელს უკავშირდება სილიკატური სისტემების თერმოდინამიკურ კვლევებში ახალი მიმართულებისა და მეთოდების დადგენა, რაც საფუძვლად უდევს წარმოდგენილ კვლევას.

რეზიუმე

კომპოზიციურ მასალებს და მათ შორის „ლითონ-მინანქარი“ კომპოზიტის მინისებურ შემადგენლებს მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავთ მომავალი მეცნიერებისა და ტექნიკის საჭიროებებისა და განვითარების საქმეში, რადგან ახალი მასალების შექმნას ემსახურებიან.

ლითონთა საექსპლუატაციო მახასიათებლების გაუმჯობესება და რიგი ფაქტორების განეიტრალება ამ ტიპის კომპოზიტების შექმნის წინაპირობად არის მიჩნეული.

სპილენძი მისი მრავალი მომგებიანი თვისების (იოლად ემორჩილება მექანიკურ დამუშავებას, გამოირჩევა კუთრი ელგამტარობის მეტად მცირე სიდიდით და საუკეთესო სითბოგამტარობით) მიუხედავად, არ ხასიათდება მაღალ ტემპერატურებზე მედეგობით. იგი ზედაპირულად იჟანგება და წარმოქმნის საკმაო რაოდენობით ხენჯს, რომლის თვისებები მკვეთრად განსხვავდება სპილენძის თვისებებისაგან. ამ მოვლენის უგულებელსაყოფად ძალზე ეფექტურია სპეციფიკური შედგენილობის მინანქრების გამოყენება.

გამიზნული მინანქრების მიება ძირითადად ექსპერიმენტული კვლევებით ხორციელდება, რადგან ამ ეტაპზე მინისებური მდგომარეობის შესახებ წარმოდგენები ჰიპოთეზის დონეზეა. თავის მხრივ, მხოლოდ ექსპერიმენტებით სარგებლობა ახანგრძლივებს კომპოზიტის შექმნის პროცესს, განაპირობებს მასალებისა და ენერგიის გაუმართლებელ ხარჯებს და მიმდინარე ეტაპზე არსებული გამოწვევების დაკმაყოფილების ტემპის შენელებას.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს ხუთკომპონენტური სისტემის კომპოზიციითა გამოყენებით სპილენძის ზედაპირზე მინისებური საფარის პროგნოზირება და მიღება.

ნაშრომში მოყვანილია $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ ხუთკომპონენტური სისტემის, სპილენძის ზედაპირზე მინისებური საფარის მისაღებად განკუთვნილი შედგენილობებიდან ამორფული მინის მასის შექმნის უნარის განსაზღვრის ფიზიკურ-ქიმიური საკითხები. თეორიულად დადგენილია ნავარაუდევო კომპოზიციები, რომლებსაც უნარი შესწევთ წარმოქმნან ნაღწობები და მათი გადაცივებით – მინისებური საფარები (მინანქრები) სპილენძის ზედაპირზე.

რიგი ბორატებისათვის წარმოქმნის ენთალპიის ($\Delta H_{f,298}^\circ$) და ენტროპიის ($S_{f,298}^\circ$) გათვლებისას შემოთავაზებულია პროფ. ა. სარუხანიშვილის მიერ შემუშავებული, სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდის გამოყენება.

ხუთკომპონენტური სისტემაში კომპოზიციების საწყის მასალად შერჩეულია ოქსიდური სახით გამოსახული მასში შემავალი ორ- და სამკომპონენტური კერძო სისტემების დაბალტემპერატურული ინვარიანტული წერტილები. მათი შერწყმით მიღებულია 36 კერძო შედგენილობა.

მინაწარმოქმნის შესაძლებლობის შესაფასებლად გამოყენებულია მინის თეორიაში ცნობილი f_{Si} და მისი მოდიფიცირებული $f_{Si,B}$ -ფაქტორები. $f_{Si,B}$ -ს მნიშვნელობათა მიხედვით, კომპოზიციები დაიყო ორ ჯგუფად. პირველში ის კომპოზიციები შედიან, რომელთა ნადნობების გაცივებისას მინის მიღება თეორიულად არის დასაბუთებული. მეორე ჯგუფის კომპოზიციებში მინის წარმოქმნა შესაძლებელი უნდა იყოს.

დადგინდა ნავარაუდევ შედგენილობებში ოქსიდთა ოპტიმალური შემცველობის ინტერვალები: Na_2O 10-21; SrO 5-13; BaO 10-34; B_2O_3 5-21; SiO_2 29-49. ექსპერიმენტის მინიმიზაციის მიზნით შერჩეულია შვიდი კომპოზიცია (ხუთი – პირველი ჯგუფიდან, ორი – მეორე ჯგუფიდან).

თეორიულად პროგნოზირებული შემადგენლობის კომპოზიციების სინთეზი ნალღობის მისაღებად 1573K-მდე თერმული დამუშავებით ჩატარდა. დადგენილია მათი კარგი შესაბამისობა ექსპერიმენტულებთან – პროგნოზირებულ ტემპერატურულ ინტერვალში ხუთივე სინთეზირებული კომპოზიცია (I ჯგუფი), რომელთა $f_{Si,B}$ -ფაქტორი $>0,333$ -ზე, სრულად გადადის ამორფულ მდგომარეობაში. ერთგვაროვან ამორფულ მასას ის ორი კომპოზიცია (II ჯგუფი) იძლევა, რომელთა $f_{Si,B} < 0,333$ -ზე.

სპილენძის ზედაპირზე მინისებური საფარის ფორმირებისას, ნავარაუდევი ქიმიური პროცესების თერმოდინამიკური გათვლების საფუძველზე ჩატარებული შეფასების გათვალისწინებით, გამოთქმულია ვარაუდი ლითონი-მინასაფარის შუალედური ფენის შესაძლო წარმოქმნის შესახებ. აღნიშნულია, რომ თერმოდინამიკური შეფასებით შესაძლებელია $B-O-Cu$, $Ba-O-Cu$ და ა.შ. ბმების არსებობა. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ სპილენძის და მინანქრის შეჭიდულობა ამ ბმებისა და II ჯგუფის ელემენტთა სპილენძის მეტალიდების წარმოქმნის შედეგად იქმნება.

ჩატარებული გათვლებით მიღებული შედეგების ექსპერიმენტული შემოწმებისათვის შერჩეული იქნა $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემის ოთხი განსხვავებული შედგენილობის კომპოზიცია. №9 კომპოზიცია არჩეული იქნა სხვებთან შედარებით SiO_2 -ის მინიმალური და B_2O_3 -ისა და BaO -ს მაქსიმალური, №10 – SrO -ს მაქსიმალური და დანარჩენი ოქსიდების საშუალო სიდიდეების, №27 – Na_2O -სა და SiO_2 -ის მაქსიმალური, ხოლო №32 – B_2O_3 -ის მინიმალური შემცველობის გამო.

ექსპერიმენტული კვლევებისათვის ძირითადად გამოყენებულია დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი, რენტგენოფაზური კვლევა და შთანთქმის იწ სპექტროსკოპია. დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი, 298-1273K ტემპერატურულ ინტერვალში, უმეტეს შემთხვევაში ადასტურებს მიმდინარე მოვლენა-პროცესების შესახებ გამოთქმულ თეორიულად ნავარაუდევ მოსაზრებებს. ამ პროცესების შედეგად მიღებული პროდუქტების მიხედვით, რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით შეფასებულია თვით პროცესების არსი. შთანთქმის იწ სპექტროსკოპიით დასტურდება ამ პროდუქტების შემცველი საწყისი მასალების ქცევის შესახებ გამოთქმული მოსაზრებები.

რენტგენოფაზური კვლევა და შთანთქმის იწ სპექტროსკოპია ჩატარდა 298, 573, 773, 973, 1173 და 1323 K ტემპერატურებზე თერმულად დამუშავებულ კომპოზიციებში. რენტგენოფაზურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ თეორიულად ნავარაუდევი კაზმების თერმოგარდაქმნის თანმხლები მოვლენები ძირითად რეალიზდება. თერმული დამუშავებისას კაზმში მიმდინარე პროცესები სამ სტადიად არის წარმოდგენილი. საწყის ფაზებში 383-973(1173)K ტემპერატურულ ინტერვალში მიმდინარეობს ნატრიუმის, ბარიუმის და სტრონციუმის ბორატების, სილიკატების და მათი სამმაგი ნაერთების წარმოქმნაც (თხევადი ფაზის შემცველობის ზრდით). დასკვნით ფაზაში 973(1173)-1323K – მყარი ჩანართების თხევად ფაზაში გახსნა, აირადი ფაზის მოცილება და ჰომოგენური ნადნობის ფორმირება. აღნიშნულის საფუძველზე შესაძლებელი გახდა თერმულად დამუშავებულ კომპოზიციებში გახურებისას მიმდინარე პროცესების წარმოდგენა ხუთკომპონენტიანი სისტემის რიგ კომპოზიციაში მინაწარმოქმნის პროცესთა ზოგადი სქემით.

კომპოზიციების და მათი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების იწ სპექტროსკოპული კვლევით დადგენილია საკვლევ ობიექტებში მინდინარე პროცესების დამახასიათებელი, რიგი ზოგადი და განსხვავებული მოვლენები. ნაჩვენებია, რომ დაბალტემპერატურულ ინტერვალში 573K-მდე ძირითადად ნატრიუმის, ბარიუმის და სტრონციუმის წყალშემცველი ბორატების მიღება მიმდინარეობს. ამავე ინტერვალში წარმოიქმნება თხევადი ფაზა, რომელიც, სისტემაში გამოყოფილ აირებთან ერთად, აიოლებს მაღალტემპერატურულ ინტერვალში კაზმების ერთგვაროვან ამორფულ (თხევად) მდგომარეობაში გადაყვანას.

თეორიულად ნავარაუდევი კომპოზიციების (№№9, 10, 21, 27, 30, 32 და 34) სინთეზით მიღებული მინანქრების საფუძველზე ჩატარებულია სპილენძის ზედაპირზე მინისებური საფარის მიღების სრული ციკლი. მოყვანილია მომინანქრების ტექნოლოგიური სქემა და აღწერილია ტექნოლოგიური პროცესი. ყველა შემთხვევაში მიღებულია მაღალი ხარისხის მინანქრის გლუვი საფარი.

დადგინდა სინთეზირებული მინანქრების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების მნიშვნელობების ზღვრები, რაც სრულად ადასტურებს მათ შესაბამისობას სპილენძზე მომინანქრებული საფარის მიმართ წაყენებულ მოთხოვნილებებთან.

Abstract

Composite materials including vitreous component parts of “metal-enamel” composite hold a prominent place in the future needs and development of science and engineering, since they serve creation of new materials.

Improvement of metals’ operational characteristics and neutralization of some factors is deemed as a precondition of creation of this type composites.

Despite its numerous advantageous properties (easily exposed to mechanical treatment, featured by very small value of specific electric conductivity and the very best heat conductivity), copper is not characterized by high-temperature stability. It experiences surface oxidation and forms a scale in quite large quantities, properties of which vastly differ from copper features. Use of enamels with specific composition is very effective for avoidance of this phenomenon.

Targeted enamels are mainly searched via experimental studies, since at this stage the ideas of vitreous state are at the level of hypothesis. In its turn, use of experiments only makes the process of composite creation longer, causes unreasonable consumption of materials and energy and slows down the rates of response to new challenges at current stage.

The work objective is a forecast and obtaining of enamel coatings on copper surface using five-component system compositions.

Physical-chemical issues of determination of amorphous vitreous mass formation ability from the compositions intended for obtaining vitreous coating of Na_2O - SrO - BaO - B_2O_3 - SiO_2 system on copper surface are given in the work. There are theoretically established the expected compositions that are enable to generate melts and, through their overcooling – vitreous coatings (enamels) on copper surface.

Use of structural ingredients’ additivity method developed by Prof. A. Sarukhanishvili is offered when calculating enthalpy ($\Delta H_{f,298}^\circ$) and entropy ($S_{f,298}^\circ$) of some borates formation.

Low-temperature invariant points of two- and three-component private systems entering five-component system compositions (and expressed in oxide form) are selected as initial materials. 36 specific compositions are obtained via their merge.

f_{Si} and its modifying $f_{Si,B}$ – factors well-known from glass theory are used for estimation of glass formation possibilities. According to $f_{Si,B}$ values, compositions were divided into two groups. First of them includes the compositions, for which glass obtaining is theoretically substantiated during cooling of their melts. The second group includes compositions, in which glass formation has to be possible.

Optimum content ranges for oxides in predictable compositions were established: Na_2O 10-21; SrO 5-13; BaO 10-34; B_2O_3 5-21; SiO_2 29-49. Seven compositions (five from the first group and two – from the second) were selected for purposes of experiment minimization.

Synthesis of compositions with theoretically forecasted formulation for melt obtaining was conducted using thermal treatment at 1573K. Their good agreement with experimental ones is established – all five synthesized compositions (I group), which $f_{Si,B}$ -factor is more than 0,333, completely moves into amorphous state in the forecasted temperature interval. Those two compositions (II group), which $f_{Si,B}$ -factor is less than 0,333, generate uniform amorphous mass, as well.

Taking into account the estimations made based on thermodynamic chemical processes predicted during vitreous coating formation on copper surface, an assumption on expected formation of metal-glass-coating intermediate layer is made. It is noted that the existence of $B-O-Cu$, $Ba-O-Cu$ and other bonds is expectable according to thermodynamic estimations. An assumption is made that cohesion between copper and enamel originates resulting from these bonds and II group elements' copper metallides formation.

Four compositions of $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ system with different formulation were selected for experimental evaluation of results obtained through calculations made. Composition No.9 has been selected due to minimum content of SiO_2 and maximum content of B_2O_3 and BaO , No. 10 – maximum content of SrO and average values of the rest of oxides, No. 27 – maximum content of Na_2O and SiO_2 , and No. 32 – due to minimum content of B_2O_3 .

Differential thermal analysis, X-ray phase analysis and IR absorption spectroscopy are mainly used for experimental studies. Differential thermal analysis in the temperature range of 298-1273K in most cases confirms the theoretically assumed ideas expressed regarding ongoing processes and events. The essence of the processes themselves is evaluated using X-ray structural analysis based on the products obtained resulting from these processes. IR absorption spectroscopy confirms the point of view made on behavior of initial materials containing these products.

X-ray phase analysis and IR absorption spectroscopy were conducted in compositions thermally treated at 298, 573, 773, 973, 1173 and 1323 K temperatures. X-ray phase analysis showed that the events accompanying the thermal transformations of theoretically predicted furnace-charge are mainly realized (actualized). Processes running in the furnace-charge during thermal treatment are presented by three stages. In the initial phases in the temperature range of 338-973(1173)K formation of sodium, barium and strontium borates and their ternary compounds (with increase in liquid phase content) takes place, as well. In the final phase at 973(1173)-1323K – solid inclusions' dissolving in liquid phase, gaseous phase removal and homogenous melt formation occur. The abovementioned made it possible to represent the processes taking place in thermally treated compositions while heated in the form of general pattern of glass formation process in some compositions of five-component system.

A number of general and different phenomena peculiar for processes running in surveyed objects is established using IR spectroscopic study of compositions and products obtained via their thermal treatment. It is shown that in the low-

temperature interval (up to 573K) obtaining of water-containing sodium, barium and strontium borates mainly takes place. A liquid phase is formed in the same interval, and along with gases evolved in the system, it makes easier the furnace-charge transformation into uniform amorphous (liquid) state in high-temperature range.

On the basis of enamels obtained via synthesis of theoretically predicted compositions (№№9, 10, 21, 27, 30, 32 and 34) a full cycle of vitreous coating obtaining on copper surface is carried-out. Process scheme of enameling is given and engineering process is described. Smooth surface of high-quality enamel is obtained in all cases.

The values limits for physical-chemical properties of synthesized enamels are established, which completely confirm their compliance with requirements made towards coating enameled on the copper.

შინაარსი

შესავალი -----	17
1. ლიტერატურის მიმოხილვა -----	20
1.1. მინანქარი თანამედროვე მეცნიერებასა და ტექნიკაში -----	20
1.2. მინანქრის არსი და მისი ბუნების შესახებ წარმოდგენები (მოკლე მიმოხილვა) -----	25
1.3. მინანქრის თვისებების პროგნოზირების საშუალებათა ზოგადი დახასიათება -----	37
1.4. ლიტერატურულ მიმოხილვაში მოყვანილი ინფორმაციის ძირითადი დასკვნები. კვლევის ამოცანები და მათი გადაჭრის საშუალებები --	46
2. შედეგები და მათი განსჯა -----	49
2.1. ზოგი რამ საბაზო მინანქრის თვისებების განსაზღვრის (პროგნოზირების) სტრატეგიის შესახებ -----	49
2.2. ტექნიკაში გამოყენებადი „სპილენძი – მინანქარი“ კომპოზიტებისა და მათი მინისებური შემადგენლის მოკლე დახასიათება -----	52
2.3. „სპილენძი-მინანქარი“ კომპოზიტის მინისებური საბაზო შემადგენლის პროგნოზირების შესახებ -----	56
2.3.1. შედგენილობის პროგნოზირების ფიზიკურ-ქიმიური საშუალებების წინაპირობები -----	56
2.3.2. კვლევის თეორიული მეთოდები -----	58
2.3.3. კვლევის ექსპერიმენტული მეთოდები -----	60
2.3.4. მასალები -----	64
2.4. შემოთავაზებული საბაზო მინანქრის დნობისა და მინაწარმოქმნისადმი მიდრეკილების პროგნოზირების შემოწმება -----	65
2.4.1. პროგნოზირებული კომპოზიციების ექსპერიმენტული შემოწმება დნობადობასა და მინაწარმოქმნისადმი მიდრეკილებაზე -----	78
2.5. მატრიცის ზედაპირზე კომპოზიტის მინისებური შემადგენლის დატანების შემდეგ წარმოქმნილი შუაშრის ბუნების შესახებ -----	81
2.6. თეორიულად ნავარაუდევი მოვლენების ექსპერიმენტული შემოწმება	87
2.6.1. დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი -----	88
2.6.1.1. საწყისი მასალების დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი --	88
2.6.1.2 კომპოზიციების დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი -----	92
2.6.2. კომპოზიციების რენტგენოფაზური კვლევა -----	97
2.6.2.1. საწყისი მასალების დიფრაქტოგრამების განხილვა -----	99

2.6.2.2 კომპოზიციებისა და მათი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების დიფრაქტოგრამების განხილვა -----	99
2.6.2.3. დიფრაქტოგრამების განხილვის შედეგების განსჯა -----	110
2.6.3. კვლევის ობიექტების შთანთქმის იწ სპექტრების განხილვა	115
2.6.3.1. საწყისი მასალების შთანთქმის იწ სპექტრები -----	115
2.6.3.2. კომპოზიციების კვლევა შთანთქმის იწ სპექტრებით -----	121
2.6.3.3. იწ სპექტროსკოპული კვლევით მიღებული შედეგების განსჯა	131
2.7. სპილენძის მინანქრების სრული ციკლის ჩატარება და მიღებული პროდუქტის რიგი თვისებები -----	133
დასკვნა -----	138
გამოყენებული ლიტერატურა -----	140

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1. ბმათა სიმტკიცის მნიშვნელობები ოქსიდებში [17, 19]-ის მიხედვით -----	32
ცხრილი 2. ოქსიდებისათვის ბმის სიმტკიცის ფარდობა დნობის ტემპერატურასთან -----	34
ცხრილი 3. მინანქრის ქიმიასა და ტექნოლოგიაში გამოყენებად ნაერთთა კათიონებისა და ანიონების მახასიათებლები -----	35
ცხრილი 4. ადიტიური კოეფიციენტები ბორსილიკატური მინების ხაზობრივი გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის გათვლისათვის 20-400°C ტემპერატურულ ინტერვალში [38]-ს მიხედვით -----	45
ცხრილი 5. ადიტიური ფაქტორები α -ს გათვლისათვის [40]-ს მიხედვით -----	46
ცხრილი 6. სანიტარულ-ტექნიკური დანიშნულების ნაკეთობებისათვის ფრიტების შედგენილობა -----	51
ცხრილი 7. რიგი ქიმიურად მედეგი მინანქარი -----	52
ცხრილი 8. მინანქრების შედგენილობები სპილენძისა და მისი შენადნობებისათვის -----	55
ცხრილი 9. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სისტემის შემადგენელი 2 და 3 კომპონენტის სისტემების დაბალტემპერატურული ინვარიანტული წერტილები [14,75,76,108] -----	66
ცხრილი 10. 2 და 3 კომპონენტის სისტემების დაბალტემპერატურული ინვარიანტული წერტილების შერთვით მიღებული კომპოზიციები -----	68
ცხრილი 11. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სისტემის პროგნოზირებული კომპოზიციების ოქსიდების შემცველობები, მოლური % ---	70
ცხრილი 12. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სისტემის პროგნოზირებული კომპოზიციების ოქსიდების შემცველობები, მასური % -----	72
ცხრილი 13. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სისტემაში შემავალი პროგნოზირებული კომპოზიციების შედგენილობები -----	74
ცხრილი 14. ჩონჩხედშემქმნელი B_2O_3 -ის, f_s და $f_{Si,B}$ -ის მნიშვნელობები -	76
ცხრილი 15. კომპონენტთა და უმცირესი ევტექტიკების ტემპერატურები	77
ცხრილი 16. თეორიულად მინისებური მდგომარეობის შექმნისადმი მიდრეკილების მქონე შედგენილობები -----	77
ცხრილი 17. რიგი კომპოზიციის მახასიათებლები -----	79
ცხრილი 18. ექსპერიმენტული შემოწმებისათვის შერჩეული კომპოზიციების კაზმების ანგარიში, მასური % -----	80

ცხრილი 19. სასრული პროდუქტების ოქსიდური შედგენილობები, მა- სური% -----	80
ცხრილი 20. რიგ ნაერთთა $\Delta H_{f,298}^0$ და S_{298}^0 -----	85
ცხრილი 21. რეაქციათა თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები -----	85
ცხრილი 22. რეაქციათა ΔG_T -ს და $\lg K_p$ -ს მნიშვნელობები 1123 K-ზე ----	86
ცხრილი 23. SrCO_3 -ისა და BaCO_3 -ის $\alpha \leftrightarrow \beta$ გარდაქმნა -----	90
ცხრილი 24. რიგ ნაერთთა რენტგენომეტრული სამი ძირითადი რეფ- ლექსი -----	99
ცხრილი 25. რეაქციათა გათვლის შედეგები -----	112
ცხრილი 26. სისტემის ინვარიანტული წერტილები (1273K-მდე) -----	113
ცხრილი 27. რიგი ნაერთთა შთანთქმის იწ-სპექტრები -----	115
ცხრილი 28. ორი ურთიერთქმედების თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები -----	120
ცხრილი 29. მომინანქრების ტექნოლოგიური პროცესი -----	135
ცხრილი 30. მინანქრების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები -----	137

ნახაზების ნუსხა

ნახ. 1. ორგანოზომილებიანი ატომური გისოსი -----	27
ნახ. 2. იონური კრისტალების უჯრედების კონფიგურაცია -----	28
ნახ. 3. ტეტრაედრების შეკავშირების ხერხები -----	28
ნახ. 4. პეროვსკიტის პოლიედრი -----	28
ნახ. 5. კრისტალური α -კრისტობალიტისა (ა) და მინისებრი SiO_2 -ის (ბ) უწყვეტი ბადის სქემატური გამოსახულება -----	29
ნახ. 6. კრისტალისა (1) და მინის (2, 3, 4) თვისებების ტემპერატურული დამოკიდებულება; I – მყარი მდგომარეობა, II – პლასტიკური, III – თხევადი (ნადნობი); $\beta \leftrightarrow \alpha$ პოლიმორფული გარდაქმნები კრისტალებში [4]-ის მიხედვით -----	30
ნახ. 7. A - B კავშირის იონური ბმის წილის და ატომების ელექტრონეიტრალობების სხვაობის ($x_A - x_B$) ფარდობა [17]-ის მიხედვით --	31
ნახ. 8. ჯიბის თავისუფალი ენერგიის მინიმიზაციის მეთოდის რეალიზაციის სქემები [103, 109]-ის მიხედვით -----	59
ნახ. 9. სპილენძსა და მინანქარს შორის ხიდური ბმები დიტცელის მიხედვით -----	82
ნახ. 10. Na_2CO_3 -ის TG და DTA მრუდები -----	88
ნახ. 11. SrCO_3 -ის TG და DTA მრუდები -----	88
ნახ. 12. BaCO_3 -ის TG და DTA მრუდები -----	90
ნახ. 13. H_3BO_3 -ის TG და DTA მრუდები -----	91
ნახ. 14. №9 კომპოზიციის TG და DTA-მრუდები -----	93
ნახ. 15. №10 კომპოზიციის TG და DTA-მრუდები -----	94
ნახ. 16. №27(1) და №32(2) კომპოზიციების DTA-მრუდები -----	95
ნახ. 17. SrCO_3 -ის, Na_2CO_3 -ის, H_3BO_3 -ისა და BaCO_3 -ის დიფრაქტოგრამები	98
ნახ. 18. №9 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები -----	101
ნახ. 19. №10 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები -----	105
ნახ. 20. №27 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები -----	106
ნახ. 21. №32 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები -----	109
ნახ. 22. SrCO_3 და BaCO_3 -ის შთანთქმის იწ სპექტრის ფრაგმენტები --	116
ნახ. 23. Na_2CO_3 შთანთქმის იწ სპექტრის ორი ფრაგმენტი -----	118
ნახ. 24. H_3BO_3 -ის შთანთქმის იწ სპექტრის ორი ფრაგმენტი -----	119

ნახ. 25. H_3BO_3 -ის შთანთქმის იწ სპექტრის 4000-3000 cm^{-1} ინტერვალის ფრაგმენტი -----	119
ნახ. 26. №9 კომპიზიციისა და მისი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების იწ სპექტრები -----	123
ნახ. 27. №10 კომპიზიციისა და მისი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების იწ სპექტრები -----	126
ნახ. 28. №27 კომპიზიციისა და მისი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების იწ სპექტრები -----	128
ნახ. 29. №32 კომპიზიციისა და მისი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების იწ სპექტრები -----	130
ნახ. 30. მომინანქრების ტექნოლოგიური სქემები -----	135
ნახ. 31. მინანქრის ზედაპირის მდგომარეობა 773-1073K ტემპერატურულ ინტერვალში (დაყოვნება 5 წთ) თერმული დამუშავების შემდეგ	137

შესავალი

მრავალსაუკუნოვანი გამოცდილებით დადგენილია, რომ ნებისმიერი ლითონის მომინანქრებისა და მიზნობრივი პროდუქტის ტექნოლოგია სამი ეტაპისაგან შედგება. ორი მათგანი დამოუკიდებელ ტექნოლოგიურ ხაზებს, მესამე კი კომპოზიტებში შემავალი მატრიცისა (ლითონი) და ფაზა-II-ის (მინანქრის) ურთიერთქმედების ეტაპს წარმოადგენს.

მატრიცის მომზადების ტექნოლოგიური ხაზი მომინანქრებისათვის გამიზნული ლითონისაგან ჩვენს შემთხვევაში მკაცრად გარკვეული მარკის სპილენძის ან მისი შენადნობისგან საჭირო ნაკეთობის მიღებასა და მისი ზედაპირის მოსამინანქრებლად მომზადებას ემსახურება. სპილენძი ან მისი შენადნობები იმდენად კარგად არის შესწავლილი, რომ მომინანქრებისათვის გამიზნული ნაკეთობის დამზადებისა და მათი ზედაპირის მომზადების ოპერაციები არავითარ სირთულეებს არ ქმნიან, იმ განსაკუთრებული შემთხვევების გარდა, რომლებიც უშუალოდაა დაკავშირებული მატრიცის ბუნების შეცვლასთან.

მინანქრის მიღებისა და ლითონის დასაფარად მომზადებისთვის განკუთვნილი მასალის დასამზადებლად ტექნოლოგიური ხაზი ბევრად უფრო რთული ოპერაციებისგან შედგება. მატრიცის (ნაკეთობის) მიღებისა და მისი ზედაპირის მომზადების ტექნოლოგიურ ხაზთან შედარებით, სირთულეები იქმნება მინანქრის შედგენილობის დადგენისთანავე. საჭიროა არა მხოლოდ მინანქრის მიღება, რომელიც სრულად დააკმაყოფილებს ლითონის (ნაკეთობის) ზედაპირისადმი წაყენებულ მოთხოვნებს, არამედ მისი ლითონთან მჭიდრო შეკავშირების უზრუნველყოფაც. მინანქარი ერთდროულად უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ მოთხოვნებს: მისი მიდრეკილება მინის წარმოქმნისადმი უნდა იყოს მაღალი; არ უნდა გააჩნდეს დაკრისტალებისადმი მაღალი მიდრეკილება; უნდა აკმაყოფილებდეს იმ სპეციფიკურ მოთხოვნებს, რომელიც წაყენება ნაკეთობას; უნდა უზრუნველყოფდეს მჭიდრო შეჭიდულობას მატრიცასთან; მინანქრის მიღების თერმული რეჟიმი უნდა იყოს

ენერგოდამზოგავი; დანაფარმა არ უნდა წარმოქმნას სახიფათო დამაბულობები; მინანქარი უნდა ემორჩილებოდეს ლითონზე დატანისათვის საჭირო ოპერაციებს.

სპილენძის მომინაქრებაში მოღვაწე მკვლევართა უმეტესობის მოსაზრებით სპილენძზე ანტიკოროზიული დანაფარების ძიებისას ძირითადი ყურადღება უნდა გამახვილდეს მინანქარზე, ობიექტზე, რომლის შესახებ, ისევე როგორც ნებისმიერ ამორფულ (მინისებურ) მყარ სხეულზე, არ არსებობს ისეთივე მწყობრი თეორია, როგორიც კრისტალებზე.

ბეჭდვითი და ვირტუალური წყაროების ანალიზით დადგინდა, რომ სპილენძისა და მისი შენადნობების ზედაპირის მოსამინაქრებლად, ისევე როგორც სხვა ლითონების შემთხვევაში, უმეტეს ბაზად $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SrCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{H}_3\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$ სისტემა გამოიყენება. ამ სისტემაში, რიგი სხვა ოქსიდით სისტემაში შემავალ კომპონენტთა ჩანაცვლებით, მიღებულია და რეკომენდებულია გამოსაყენებლად არაერთი ათეული მინანქარი. მათში ოქსიდთა ოდენობა არც თუ იშვიათად აღემატება საბაზრო სისტემაში არსებულს ორჯერ და მეტად, რაც მიგვითითებს შემოთავაზებული მინანქრების ავტორთა მიერ ჩატარებულ მოცულობით კოლოსალურ ექსპერიმენტულ კვლევაზე.

ამავე დროს ირკვევა, რომ თვით საბაზო სისტემაში შემავალი კომპონენტების ურთიერთქმედებასთან მაღალ ტემპერატურაზე და ამ პროცესთა შედეგად მიღებული პროდუქტების რაობის შესახებ ინფორმაცია მეტად მწირია და არც თუ იშვიათად, წინააღმდეგობრივი.

ისიც ირკვევა, რომ სპილენძისა და მისი შენადნობების ზედაპირების „გაკეთილშობილებისთვის“ მინანქრის შედგენილობის ძიებაში გამოიყენებოდა მხოლოდ ინფორმაცია იმის შესახებ, თუ რა გავლენას მოახდენს მინის წარმოქმნასა და მიღებული პროდუქტების რიგ ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებაზე $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ორკომპონენტიან სისტემაში ორივე კომპონენტის ბარიუმის, სტრონციუმის და ბორის ოქსიდებით შენაცვლება

(ჩანაცვლება). საინფორმაციო წყაროებში მოთავსებული ამგვარი კვლევების შედეგები არც თუ იშვიათად განსხვავდებიან როგორც მინის წარმოქმნის ზღვრების სიდიდებით, ისე განსაზღვრული თვისებების მნიშვნელობებით.

ნაშრომში განხორციელებულია მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილების განსაზღვრის მცდელობა ზემოაღნიშნული სისტემის ყველა იმ შედგენილობისათვის, რომლებიც გამოიყენება არა მხოლოდ სპილენძისა და მისი შენადნობების დასაფარად, არამედ მრავალი სხვა ლითონისთვის, იქნება ეს მინაკომპოზიტები ლითონთა ტექნოლოგიური ოპერაციათა მიმდინარეობის დროს არსებული ნეგატიური მოვლენების დასაცავად, თუ სხვა ნაკეთობების ზედაპირისადმი გაზრდილი მოთხოვნების დასაკმაყოფილებლად გამიზნული დანაფარები. ამრიგად, მიღებული შედგენილობის მიმართ წაყენებულ იქნა გარკვეული მოთხოვნები, რომელთა შესრულებით შესაძლებელი უნდა გამხდარიყო სპილენძისა და მათი შენადნობების ზედაპირის დასაფარად ვარგისი მინანქრების შედგენილობის დადგენა.

მოთხოვნათა შესრულების და მისი ხერხის დადგენისთვის ნაშრომში განხორციელებულია მინისა და მინანქრის სფეროში ამა თუ იმ მოვლენის პროგნოზირების საშუალებათა შესახებ არსებული ინფორმაციის აქტიური გამოყენება. რიგ შემთხვევაში, საკვლევ კომპოზიციათა უბანში მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური ანალიზისას გამოყენებულ რეაქციებში მონაწილე რიგი ნივთიერების “უცნობი“ (საინფორმაციო წყაროების მიხედვით) სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრები დადგენილია ემერიტუს პროფესორ ა. სარუხანიშვილის მიერ შემოთავაზებული ე.წ. „სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდით“.

პროგნოზირებით მიღებული შედეგების ექსპერიმენტულმა შემოწმებებმა და მომინანქრებული სპილენძის ნაკეთობის მიღების სრული ციკლის ჩატარებამ ცხადყო პროგნოზირებით და ექსპერიმენტით მიღებული შედეგების საკმაოდ კარგი შესაბამისობა.

1. ლიტერატურის მიმოხილვა

ლიტერატურის მიმოხილვაში შემოთავაზებულია ინფორმაცია, რომლის მიხედვით შესაძლებელია დავასაბუთოთ წინამდებარე ნაშრომში მოტანილი კვლევის ჩატარების მიზანშეწონილობა და აქტუალობა, დავგეგმოთ კონკრეტული ამოცანები დასახული მიზნის მისაღწევად. იგი შედგება სამი თავისაგან. პირველი მათგანი ეძღვნება მცდელობას წარმოვაჩინოთ დასახული კვლევის ძირითადი ობიექტის ადგილი მეცნიერებისა და ტექნიკის თანამედროვე განვითარების გამოწვევათა შორის, მეორე თავით ობიექტის შესახებ არსებული ინფორმაციის კრიტიკულ ანალიზს, ხოლო მესამე ამ ობიექტის მიღების აგრეთვე დღეს არსებული მონაცემების კრიტიკული ანალიზის შედეგებს. ამავე თანმიმდევრობითაა აგებული ქვემოთ მოტანილი ინფორმაცია.

1.1. მინანქარი თანამედროვე მეცნიერებასა და ტექნიკაში

მომინანქრებას სამ ათასწლეულზე მეტი ისტორია აქვს. მომინანქრების საშუალებები და ამ პროცესში მონაწილე ობიექტების რაობა ყოველთვის განისაზღვრებოდა სამიათასწლეული ისტორიის განმავლობაში საწარმოო ძალების განვითარების დონით.

ისტორიკოსებისა და არქეოლოგების ძალისხმევით დადგენილად ითვლება, რომ მოსამინანქრებელი ობიექტი (ლითონი) პირველად ძვირფასი ლითონები იყო (ძირითადად ოქრო). შესაბამისად, მის დასაფარად გამოიყენებოდა სხვადასხვა ფერის ადვილდნობადი ტყვიაკალიუმის მინები. ამინანქრებდნენ საიუველირო ნაკეთობებს, ლარნაკებს და ცხენის კაზმულობის საგნებს.

მინანქრებს ნაკეთობების დამზადების მიხედვით ყოფდნენ შემდეგ სახეებად: ტიხრულებად (email cloisonne), აჟურულებად (email a jour), ფერწერულად (email des peintres) და ა.შ. შემდგომში ბრინჯაოსა და ვერცხლისაგან დამზადებულ ნაკეთობებსაც ამინანქრებდნენ [1, 2].

არ მივეყვებით რა ამ პერიოდში სხვადასხვა ქვეყანაში მომინანქრების განვითარებას, არ შეგვიძლია არ ვახსენოთ ხახულის ტრიპტიქი, რომელიც შესრულებულია XV-XVI საუკუნეებში და შესულია მსოფლიოს სიძველეთა ყველა ენციკლოპედიაში. ამ საუკუნეებიდან დაწყებული საქართველოში აღმოცენდა მხატვრული მომინანქრების სხვებისაგან საკმაოდ განსხვავებული სკოლა [3].

XVIII საუკუნის მეორე ნახევარს თვლიან ტექნიკური მომინანქრების დაწყების პერიოდად. 1785წ. ლახემერის ქარხნებში (გერმანია) დაიწეს თუჯის ჭურჭლის, ღუმლებისა და ბუხრების დეტალების მომინანქრება. 1810 წელს შვედეთში დაიწეს ფოლადის ფურცლის მომინანქრების ცდები, ხოლო 1836 წ. ქ. ტალში გამოუშვეს მომინანქრებული ფოლადის ჭურჭელი. 1839 წელს პირველად დაიწეს მომინანქრებისათვის ორი განსხვავებული შედგენილობის მინანქრის გამოყენება – ზედაპირულისა და ფუძის. მეორე მინანქარი ფუძის (ფოლადის) ზედაპირთან მჭიდრო შეჭიდულობისათვის გამოიყენებოდა, ხოლო პირველი უზრუნველყოფდა ნაკეთობის ზედაპირისადმი სასურველი თვისებების მინიჭებას [4].

თუჯის მომინანქრებამ თუ საკმაოდ სწრაფად მოიკიდა ფეხი, ფოლადისამ – ვერა. ამის მიზეზი იყო ფოლადის შედგენილობის საკმაოდ მნიშვნელოვანი მერყეობა. ეს ხარვეზი გამოსწორდა XIX საუკუნის უკანასკნელ წლებში. მას შემდეგ, რაც შეიქმნა ბესემერისა და სიმენსმარტენის საშუალებები (1856-1863წწ.) იაფი, წილისაგან გამონთავისებული, დაშტამპვისა და ამოწელვისადმი დამორჩილებადი მცირე ნახშირბადიანი ფოლადის მიღების საშუალებები.

თუჯისა და ფოლადის ნაკეთობათა მომინანქრებამ ძირფესვიანად შეცვალა მრავალი დანიშნულებისა და მოხმარების საგნებისა და აპარატ-დანადგარების წარმოების ტექნოლოგიური სქემები. მომინანქრებამ „აილო“ რა თავის თავზე შავი ლითონების ზედაპირებზე გარემოს ზემოქმედებისადმი გამძლეობის ფუნქციები (მათ შორის მაღალ ტემპერატურებზე), მისცა საშუალება შეეცვალათ ძვირადღირებული

ლითონები იაფით (ნაკეთობების ძირითადი თვისებების შენარჩუნებით). მომინანქრებამ გაზარდა შავი ლითონებისაგან სპეციფიკური დანიშნულების ნაკეთობათა დამზადების საშუალება (საყოფაცხოვრებო ტექნიკა, სანიტარულ-ტექნიკური ნაკეთობები, აპარატურა ქიმიური მრეწველობისათვის). ამის გარდა, აღსანიშნავია, რომ ძირითადი ფუნქციების შესრულების გარდა მომინანქრებამ გააუმჯობესა ნაკეთობათა გარე სახე.

გასაგებია, რომ მომინანქრების მრეწველობაში შეჭრით ვითარდებოდა ახალი შედგენილობების მინანქრის წარმოების აუცილებლობაც, მომინანქრების პროცესების დახვეწა ამა თუ იმ ნაკეთობების ფორმის, გაბარიტებისა და სხვა თავისებურებების გათვალისწინებით.

დროთა განმავლობაში ვითარდებოდა მეცნიერება და ტექნიკა, იზრდებოდა სულ ახალი დანიშნულებისა და სახის მასალებსა და ნაკეთობებზე მოთხოვნილება, რომელთა დაგეგმარებისა და წარმოებისათვის უკვე სხვა ლითონების გამოყენება გახდა საჭირო.

მრავალსართულიანი შენობებისა და ნაგებობების მშენებლობის განვითარებამ გამოიწვია ალუმინისა და მისი შენადნობების გამოყენება მსუბუქი კონსტრუქციების შესაქმნელად.

ამან და სხვა მიზნებისათვის ალუმინის გამოყენებამ კვლავ გამოიწვია ახალი შედგენილობის მინანქრების ძიება. მათი სინთეზისას გათვალისწინებული იყო ის, რომ მინანქრები ფერის დიდი გამის უნდა ყოფილიყვნენ და ქიმიური მედეგობის მაღალი მნიშვნელობებით ხასიათდებოდნენ [1,4,7,8,10,11].

ავიაციაში, გემთმშენებლობაში, კრიოჰენულ ტექნიკაში, ქიმიურ, ნავთობქიმიურ, კვებისა და მედიცინის მრეწველობებში ფართოდ იყენებენ ტიტანსა და მის შენადნობებს მათი მაღალი ქიმიური მდგრადობისა და კუთრი სიმკვრივის გამო, მაგრამ ახასიათებთ ნაკლები მედეგობა ჟანგბადურ გარემოში და მიდრეკილება აირგაჯერებისადმი (მეტადრე მაღალ ტემპერატურებზე). სწორედ რომ ამ ნაკლოვანებების გამო

მიმართავენ მომინანქრებას. მინანქარს ამ შემთხვევაში უნდა ახასიათებდეს მაღალი ქიმიური მედეგობა აგრესიული გარემოებების ზემოქმედების მიმართ, არ უნდა ხასიათდებოდეს აირგაჯერებით, ხოლო მისი კუთრი სიმკვრივე ტიტანის სიმკვრივეზე დაბალი არ უნდა იყოს. და კვლავ მიება საჭირო, რათა დადგინდეს ტიტანის ნაკეთობათა ზედაპირისათვის ისეთი შედგენილობის მინანქრის (მინანქრების) შექმნა, რომ შეძლოს ამ ლითონისაგან დამზადებული ნაკეთობის ფუნქციური დანიშნულების შენარჩუნების პირობებში გაანეიტრალოს ტიტანის „სისუსტეები“.

მაგნიუმის შენადნობები ფართოდ გამოიყენება რაკეტულ ტექნიკასა და ავიაშენებლობაში იმ ნაკეთობათა დასამზადებლად, სადაც წონის საკითხებს გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს. ამ მხრივ მაგნიუმის შენადნობები უებარი მასალაა, რადგან კარგად უძლებენ დარტყმით დატვირთვებს, შესანიშნავად ემორჩილებიან გაპრიალებისა და გახეხვით ოპერაციებს, მათი დამუშავება დაჭრით იოლად შესასრულებელი ოპერაციაა. მაგრამ, მათი კოროზიული მედეგობა, მეტადრე ნესტიან გარემოში და წყალში, მეტად მცირეა. ძლიერ იხსნებიან არაორგანულ მჟავებში (გარდა ქრომისა და ფლუო მჟავებისა) და მარილებში, თუმცაღა მეტად მდგრადებია ფტორიდების, ქრომატების ხსნარებში, მინერალური ზეთების, ბენზინის, ნავთის და განზავებული ტუტეების მიმართ. აქაც, ისევე როგორც ადრე, მინანქარმა უნდა გადაფაროს მაგნიუმის შენადნობების სუსტი მხარეები და შესძინოს თვისობრივად ახალი ფუნქციები [4,7,10].

მეტად მომგებიანია ცეცხლმედეგი ნაკეთობების დამზადებისას ნიობიუმისა და მისი შენადნობების გამოყენება. ნიობიუმი იოლად ემორჩილება წნევით დამუშავებას დაბალ ტემპერატურებზე. მას ახასიათებს მაღალ ტემპერატურებზე დამაკმაყოფილებელი მექანიკური თვისებების შენარჩუნება. ნიობიუმი უარყოფით ტემპერატურებზე აგრესიული გარემოს ზემოქმედების მიმართ მეტად მდგრადი ლითონია. 150-200°C-ზე იგი იჟანგება ჰაერის გარემოში. წარმოქმნილი ოქსიდური აფსკი თანდათანობით

იზრდება 900-1200°C-მდე გახურებისას, თუმცა ჟანგბადის გახსნის სიჩქარე არც თუ მნიშვნელოვანია, რაც უნარჩუნებს მას პლასტიკურობას.

ნიობიუმი, რომელიც შედის ე.წ. ძნელღებადი ლითონების დიდ ოთხეულში (Nb, Ta, W, Mo), აირის ტურბინების, რეაქტიული ძრავების, ბირთვული რეაქტორებისა და სხვა ნაკეთობების უმთავრეს ცეცხლმდეგ კომპონენტებად მოისაზრება. სუფთა ნიობიუმის გამოყენება მაღალ ტემპერატურებზე დიდი ხნის განმავლობაში შეუძლებელია, რადგან ურთიერთქმედებს ჟანგბადთან, აზოტთან და მრავალ სხვა აირთან, რასაც მოყვება ლითონის გამყიფება. ამ შემთხვევაშიც მინანქარს შეუძლია გარემოსთან შეხებაში მყოფი ლითონის ზედაპირების დაცვა, რითაც ცეცხლმდეგი მასალის ექსპლუატაციის ვადების გაზრდა მოხდება [4,7,10].

თანამედროვე ტექნიკაში მნიშვნელოვან ინტერესს მაგნიტურად რბილი მასალები იწვევენ (ელექტროტექნიკური ფოლადი და მაღალკობალტური შენადნობები ძლიერი და სუსტი დენის წარმოებისათვის). ძლიერი დენის სფეროში ძირითადად ელექტროტექნიკურ ფოლადებსა და არმკოს რკინას (ტექნიკურად სუფთა რკინას) იყენებენ. განსაკუთრებული ინტერესით სარგებლობენ Fe-Co შენადნობები (ე.წ. პერმენდიურები), რომელთათვის დამახასიათებელია გაჯერების ინდუქციის ზრდა. პერმენდიურები გამოიყენება როგორც მაღალი მაგნიტური შეღწევადობის მასალები სუსტ დენებში, ტელეფონების მემბრანებში, ტრანსფორმატორებში, მაგნიტურ გამტარებში, ულტრაბგერითი გადამრთველების პაკეტებში. ამ „სიკეთების“ გამოყენებას ძლიერ ეწინააღმდეგება ის ვითარება, რომ პერმენდიურები ხასიათდებიან ძლიერი მიდრეკილებით დაჟანგვისადმი და ამიტომ მათი ექსპლუატაცია შეიძლება მხოლოდ ინერტულ გარემოებში ან ვაკუუმში. ვითარების გამოსასწორებლად მიმართავენ მათ დაცვას სპეციალური აფსკებით, მათ შორის მინანქრებითაც.

შეიძლება ითქვას, რომ ყველაზე ხშირად მომინანქრებას მიმართავენ მაშინ, როდესაც ნაკეთობები დამზადებულია ფერადი და კეთილშობილი ლითონებისაგან (სპილენძი და მისი შენადნობები, ვერცხლი და მისი

შენადნობები, ოქრო და მისი შენადნობები და პლატინა მისი შენადნობებით). არ დაგვავიწყდეს, რომ ამ ჯგუფის ლითონები (ლითონის შენადნობები) მომინანქრების ძირითად ობიექტებად ითვლებოდნენ და ითვლებიან საიუველირო და მხატვრულ ნაკეთობათა დამზადებისას. სადღეისოდ მათი გამოყენებით მიიღება თანამედროვე მეცნიერებისა და ტექნიკისათვის მრავალი სახის ნაკეთობა. მინანქარი უძველეს, ძველ ხანებში, თუმცა კი დღესაც მეტად ღირებული საიუველირო და მხატვრული ნაკეთობების შექმნის საშუალებას იძლეოდა და იძლევა. თანამედროვე პირობებში იგი საკმაოდ ხშირად განიხილება როგორც სამეცნიერო თუ ტექნიკური დანიშნულების ხელსაწყო, მოწყობილობის, აპარატის, დანადგარის ერთ-ერთი ისეთი შემადგენელი, რომლის გარეშე შეუძლებელია ან მიზანშეუწონელია ტექნიკური დანიშნულების ნაკეთობების მიზნობრივი გამოყენება [1,8].

ვთვლით, რომ ზემოთ ხსენებული საკმარისი უნდა იყოს იმისათვის, რომ წარმოჩინდეს მინანქრის ადგილი თანამედროვე მეცნიერებასა და ტექნიკაში. იგი, როგორც ირკვევა, არ არის დამოუკიდებელი ფუნქციური მასალა და შეიძლება მივაკუთვნოთ კომპოზიტური სისტემის ერთ-ერთ შემადგენელს, რომლის გარეშე სისტემა სრულად ვერ შეასრულებს თავის ფუნქციურ დანიშნულებას ან შესრულების ხარისხი იქნება დაბალი.

1.2. მინანქრის არსი და მისი ბუნების შესახებ წარმოდგენები (მოკლე მიმოხილვა)

ჩვენი აზრით, 1.1 ქვეთავში ნათლად გამოიკვეთა, რომ მინანქარი არის კომპოზიტის „ლითონი-მინანქარი“ შემადგენელი ნაწილი. მას მატრიცასთან შერწყმისას, კონკრეტულ მასალაში (კომპოზიტში) შეაქვს თავისი თვისებების წილი. მაშასადამე, მინანქარი ინდივიდუალურად (დამოუკიდებლად) ფუნქციური მასალა არ არის.

ამავე დროს, მინანქარი არის მინისებრი მასალა, რომლის დანიშნულებაც მინანქრული დანაფარის წარმოქმნა. ამგვარად,

შემოთავაზებული ცნება „მინანქრის“ განმარტება ზედმიწევნით ზუსტად განსაზღვრავს მის არსს:

მინანქარი არის მინისებური დანაფარი, წარმოქმნილი ლითონურ ფუძეზე (მატრიცაზე) არაორგანული ოქსიდური შედგენილობის ფრიტის¹ (დანამატებით) დადნობით [9-11].

მინანქარის დადნობით მიღებულ პროდუქტს სხვადასხვა ქვეყანაში ფრანგული ცნების „email“-დან² წარმოებული სიტყვებით იხსენიებენ – გერმანიაში „email“, ესპანეთში „emailtes“, ინგლისში „vitreous enamel“, აშშ-ში „porcelain enamel“, იტალიაში „smalta porcellanata“, რუსეთში „эмаль“ ან „стеклоэмаль“.

„მინანქარი“ საბასეული დასახელებაა და, როგორც ჩანს, ქარით დატანილ მინას უნდა ნიშნავდეს, რაც გამოსახავს მატრიცისა და მინის სისქეების (მასების) მნიშვნელოვან განსხვავებას. და თუ მინანქარი წარმოგვიდგება ფრიტად, ხოლო ფრიტა არის გარკვეული არაორგანული ოქსიდური შედგენილობის ნადნობის გადაცივების პროდუქტი (ანუ პროდუქტი, რომელმაც ვერ მოასწრო დაკრისტალება), მაშინ მინანქარი იგივე მინაა და იგი ე.წ. მინისებური მდგომარეობით უნდა ხასიათდებოდეს. ამიტომაც საჭირო მინანქრისა და საფარების თვისებების პროგნოზირებისათვის მინისებრი მდგომარეობის შესახებ წარმოდგენების გათვალისწინება.

საყოველთაოდ ცნობილია, რომ მყარ მდგომარეობაში მყოფი ნივთიერებები ორ პრინციპულად განსხვავებულ ფორმებში არსებობენ – კრისტალურში და მინისებურში (ამორფულში). კრისტალური მყარი სხეულების ბუნების (აღნაგობის) შესახებ საკმაოდ მკაცრად ჩამოყალიბებული მოსაზრებები არსებობს, რომლის მიხედვით მყარ სხეულებში ნაწილაკები სივრცეში მკაცრადაა განლაგებული და განმეორებით იძლევიან ე.წ. კრისტალურ გისოსებს. გისოსებში ნებისმიერი

¹ ფრიტა - ნადნობის სწრაფი გადაცივებით მიღებული მინისებრი ფხვნილოვანი პროდუქტი.

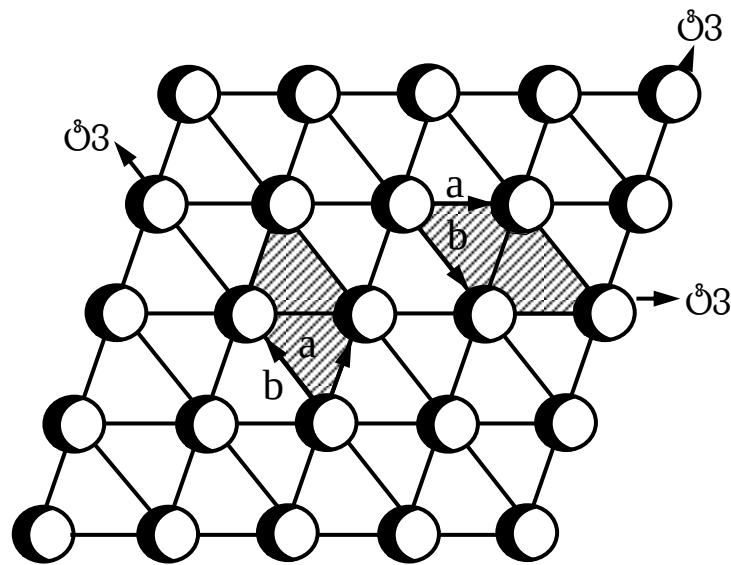
² email – ითარგმნება როგორც დნობა, vitreus – ნიშნავს ამოფრულს, porcelain – ფოსფორს და smalta – დნობას.

ნაწილაკის განლაგება (r') არ განსხვავდება საწყისად აღებულიდან (r) და დაკავშირებულია მასთან შემდეგი გამოსახულებით:

$$r' = r + n_1 a + n_2 b + n_3 c \text{ (მოცულობით გისოსში) } 1-1$$

$$r' = r + n_1 a + n_2 b \text{ (სიბრტყივ გისოსში) } 1-2$$

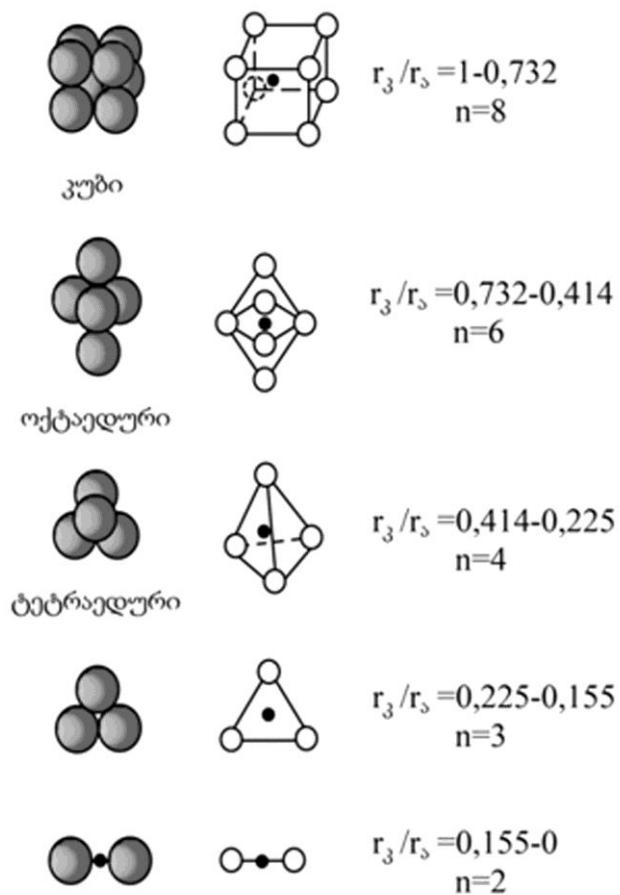
სადაც n_1, n_2, n_3 არის ნებისმიერი მთელი რიცხვები, a, b და c გადაადგილების (ტრანსლაციური) ვექტორები, მათ იყენებენ კრისტალის ღერძების როლშიც (ნახ. 1) [13, 14, 16].



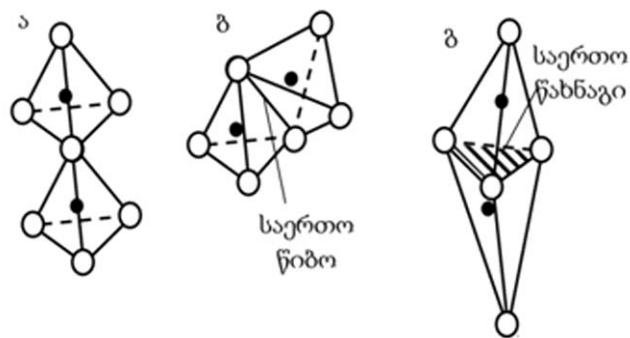
ნახ. 1. ორგანოზომილებიანი ატომური გისოსი:
ტვ - ტრანსლაციური ვექტორები, a, b - უმარტივესი ვექტორები

პრიმიტიული უჯრედების შერწყმით მიიღება ელემენტარული უჯრედი. პრიმიტიული და ელემენტარული უჯრედების განმეორებით უნდა მიიღებოდეს გისოსი, რადგან სრულდება (2) გამოსახულების მოთხოვნა. ლითონურ კრისტალებში ატომები დაკავშირებულია ელექტრონთა მუხტით (ლითონური ბმა) [13, 14, 16].

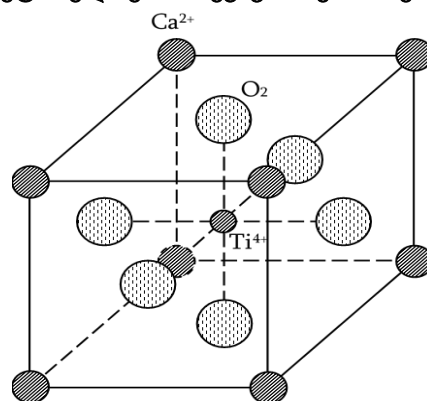
იონური კრისტალები სხვადასხვა ნიშნის იონებისაგან შედგება. ბოლინგმა იონური კრისტალების აგების წესები ჩამოაყალიბა. მასში ხუთი წესია (მოყვანილია [13-16]-ის მიხედვით).



ნახ. 2. იონური კრისტალების უჯრედების კონფიგურაცია



ნახ. 3. ტეტრაედრების შეკავშირების ხერხები

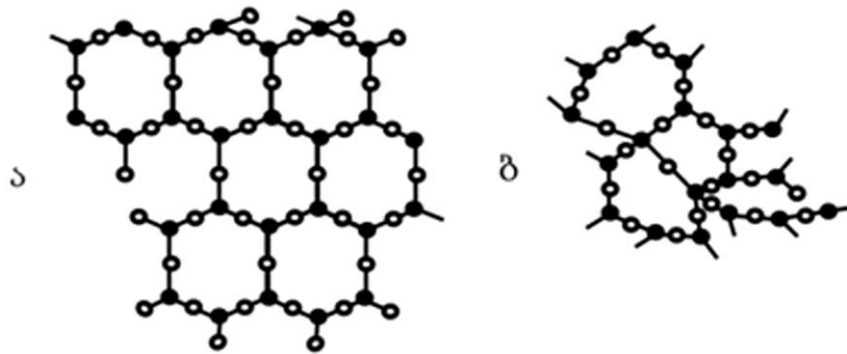


ნახ. 4. პეროვსკიტის პოლიედრი

ზემოთ მოყვანილი ინფორმაცია კრისტალური მყარი სხეულის აგებულების შესახებ მეტად მწირია, რადგან სცილდება ჩვენს მიერ დასახული მიზნის მიღწევას. თუმცა ის გვაძლევს საშუალებას მკაფიოდ გამოვსახოთ განსხვავება მყარ კრისტალურ და მყარ მინისებრ სხეულთა შორის.

განსხვავება მყარი ტანის ორ ფორმას შორის იმაშია, რომ:

1. კრისტალური ნივთიერების აგებულება სივრცეში მოწესრიგებულია, ანუ მასში არსებული ნაწილაკები ემორჩილებიან გარკვეულ კანონზომიერებებს. მინისებურ მდგომარეობაში სივრცეში განლაგებული ნაწილაკები გარკვეულ კანონზომიერებებს ემორჩილებიან მხოლოდ მოკლე მანძილზე, ანუ ხასიათდებიან ახლო მოწესრიგებით. მათში შორეული მოწესრიგება არ არსებობს (იხ. ნახ. 5).



ნახ. 5. კრისტალური α -კრისტობალიტისა (ა) და მინისებრი SiO_2 -ის (ბ) უწყვეტი ბადის სქემატური გამოსახულება

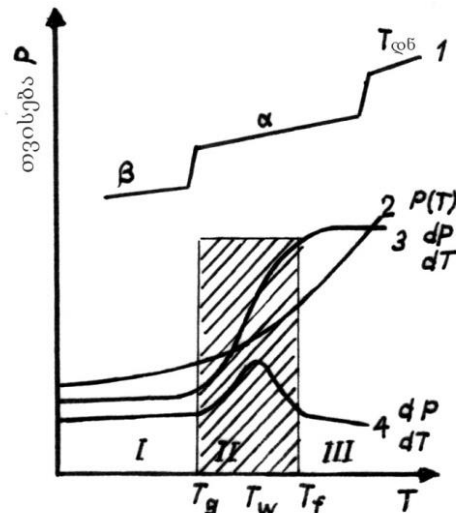
2. პირველ განსხვავებაში მითითებული მოვლენების გამო კრისტალური მდგომარეობა მეტად მდგრადია, ვიდრე მინისებურისა. ანუ კრისტალურ მდგომარეობაში შიგა ენერგიის მარაგი ნაკლებია, ვიდრე მინისებურში – კრისტალური მდგომარეობა სტაბილურია, მინისებური – მეტასტაბილური;

3. კრისტალური ნივთიერება ანიზოტროპულია, მინისებური – იზოტროპული, გამონაკლისს შეადგენს კუბური სინგონიის კრისტალები;

4. ტემპერატურის ზრდით კრისტალური ნივთიერების თვისებები იცვლება თანდათანობით გარკვეულ ტემპერატურამდე, რის შემდეგ

ნახტომისებრ იცვლება,¹ რაც შეესაბამება ნივთიერების დნობის ტემპერატურას.

მინისებრ ნივთიერებებს დნობის ტემპერატურა არა აქვს – მათ ახასიათებთ გარბილების ინტერვალი, რომელშიც ისინი ბლანტ/დენად მდგომარეობაშია, ვიდრე არ გადავლენ სრულად თხევად მდგომარეობაში (იხ. ნახ. 6).



ნახ. 6. კრისტალისა და მინის თვისებების ტემპერატურული დამოკიდებულება; I – მყარი მდგომარეობა, II – პლასტიკური, III – თხევადი (ნადნობი); $\beta \leftrightarrow \alpha$ პოლიმორფული გარდაქმნები კრისტალებში

მინის თვისებები (P) ამ ნახატზე დაჯგუფებულია სამად, $P(T)$ მრუდი შეესაბამება იმ თვისებებს, რომლებიც ნივთიერების მდგომარეობის ფუნქციებია (მოლური მოცულობა, ენთალპია, ენტროპია, კუთრი წინაღობა, სიბლანტე, შიგა ენერგია), dP/dT – შესაბამისი მრუდი გამოსახავს ხ.გ.ტ.კ.-ის ცვლილებას, d^2P/dT^2 – სითბოტევადობას, დიელექტრიკულ დანაკარგებს.

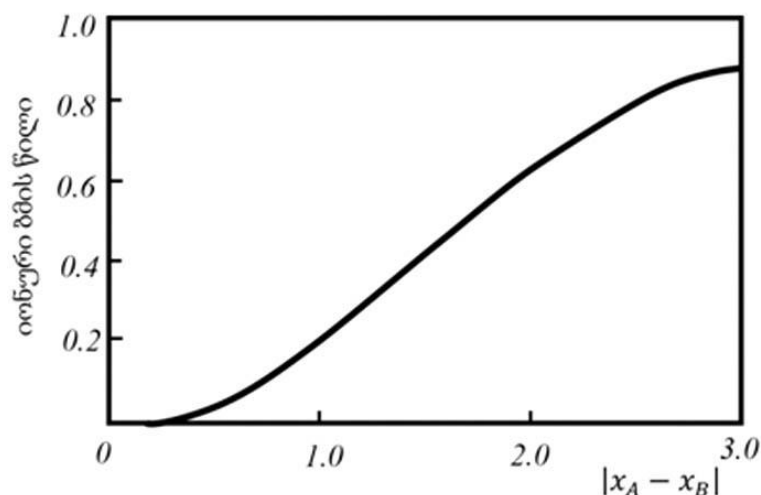
ზემოთ მოხსენიებული მონაცემები იმდენად შესწავლილად ითვლება, რომ არ ითხოვს ახალ მტკიცებულებას. ბევრად უფრო რთული მდგომარეობაა აქ მოყვანილი მოვლენების მიზეზთა ახსნის სფეროში. ამიტომ, რომ მინისებური მდგომარეობის აღნაგობის საკითხებთან დაკავშირებული წარმოდგენები ძირითადი ჰიპოთეზების დონეზე მიიღება.

¹ ნახტომისებრი ცვლილების ოდენობა შეიძლება იყოს მეტიც, თუ ნივთიერება გარკვეულ ტემპერატურებზე განიცდის პოლიმორფულ გარდაქმნებს, ნახ. 6-ზე $\beta \leftrightarrow \alpha$.

პირველ და უმარტივეს კითხვაზე, რით არის გამოწვეული, რომ რიგი ნივთიერება იძლევა მინისებურ მდგომარეობას, ხოლო სხვები – არა, მრავალი მოსაზრებაა გამოთქმული. მათ შორის გამოსაყოფია ის ჰიპოთეზები, რომლებიც ემყარებიან მყარი კრისტალური ნივთიერებების კრისტალოქიმიურ დებულებებს. ჰიპოთეზების სიმრავლიდან შევჩერდებით შემდეგ ე.წ. კრიტერიუმებზე.

სმეკალის „შერეული“ ბმის კრიტერიუმის მიხედვით მხოლოდ იმ ნივთიერებებს შეუძლიათ მინის წარმოქმნა, რომლებშიც იონები ერთმანეთთან კოვალენტურ-იონურ (შერეული) ბმებითაა დაკავშირებული. მათ რიცხვს მიეკუთვნებიან, მაგალითად, SiO_2 და B_2O_3 , შესაბამისად, სილიკატები და ბორატები [17, 18].

სტენვორტის ელექტრონეიტრალობის კრიტერიუმი. აღინიშნა რა, რომ ოქსიდთა უმეტესობაში შეიმჩნევა ბმის ტიპსა და მინის წარმოქმნას შორის ურთიერთდამოკიდებულება, მან შემოგვთავაზა პოლინგის ელექტროუარყოფითობის გამოყენება, რომლის დახმარებით შეიძლება ორ ელემენტს შორის ბმის იონური წილის დადგენა [17, 19].



ნახ. 7. A - B კავშირის იონური ბმის წილის და ატომების ელექტრონეიტრალობების სხვაობის ($x_A - x_B$) ფარდობა

ნახ. 7-დან გამომდინარე შეიძლება შერეულ ბმაში კოვალენტური ბმის წილის დადგენაც. მან დაადგინა, რომ რაც უფრო მცირეა $x_A - x_B$ სხვაობა, მით მეტია კოვალენტური ბმის წილი და მით უფრო მიდრეკილია ნაერთი

მინის წარმოქმნისადმი. იონური და კოვალენტური ბმების წილი, მაგალითად, თანაბარია SiO_2 -ის შემთხვევაში ($x_{\text{Si}} - x_{\text{O}} = 3,5 - 1,8 = 1,70$). მანვე შემოგვთავაზა ოქსიდების დაყოფა მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილების მიხედვით და ამგვარი სამი ჯგუფი გამოყო. პირველში შევიდნენ $\text{SiO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$, მეორეში – $\text{BeO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$, მესამეში – $\text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}$.

სანის ბმის სიმტკიცის კრიტერიუმი [17, 20, 21]. ამ კრიტერიუმის თანახმად არსებობს ურთიერთდამოკიდებულება ბმების სიმტკიცესა და მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილებას შორის. გამოიყენა რა ოქსიდის დისოციაციის ენერგია (კკალ-ში) – $\text{MO}_x(E_d)$ და იონის საკოორდინაციო რიცხვი, სანი ოპერირებს ერთეული ბმის სიმტკიცით (B_{M-D}) კკალ-ში და ჰყოფს ოქსიდებს სამ ჯგუფად: მინის წარმომქმნელებად, შუალედურებად და მოდიფიკატორებად (ცხრილი 1).

ცხრილი 1. ბმათა სიმტკიცის მნიშვნელობები ოქსიდებში

MO_x -ში M	ვალენ-ტობა	დისოციაციის ენერგია $\text{MO}_x(E_d)$ კკალ	კოორდინაციული რიცხვი	ერთმაგი კავშირის სიმტკიცე B_{M-O} კკალ
1	2	3	4	5
მინაწარმომქმნელები				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431(?)*	4	108
Al	3	402-317	4	101-79
B	3	356	4	89
P	5	442	4	88-111
V	5	449	4	90-112
As	5	349	4	70-87
Sb	5	339	4	68-85
Zr	4	485	6	81
შუალედური ოქსიდები				
Ti	4	435	6	73
Zn	2	144	2	72
Pb	2	145	2	73
Al	3	317-402	6	53-67
Th	4	516	8	64
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
Cd	2	119	2	60

1	2	3	4	5
მოდიფიკატორები				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43
Pb	4	232	6	39
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Pb	2	145	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Cd	2	119	4	30
Na	1	120	6	20
Cd	2	119	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Hg	2	68	6	11
Cs	1	114	12	10

როუსონის მიერ სანის კრიტერიუმის მოდიფიცირება. როუსონის აზრით, სანს გამორჩა მეტად მნიშვნელოვანი ფაქტორი. საქმე ეხება იმას, რომ ბმის სიმტკიცესთან ერთად საჭიროა მხედველობაში მარტივი ნივთიერებისათვის დნობის, ხოლო ნაერთებისათვის ლიკვიდუსის ტემპერატურის მიღება, რომლებიც გამოსახავენ ამ ნაერთების დაშლის თერმულ ენერგიას. იგი როუსონმა კელვინის გრადუსებით (K) განსაზღვრა [17]. ამ შესწორებით სანის კრიტერიუმში ერთეული ბმის სიმტკიცე გამოისახა შემდეგი სახით (იხილეთ ცხრილი 2).

ზემოთ მოტანილი ინფორმაცია ვრცელდება მინანქრებზეც, თუმცა კი რამდენადმე განსხვავდება მისგან, რაც მინანქრის ქიმიასა და ტექნოლოგიის განვითარებაში შექმნილი ტრადიციების გამოახილია.

მინანქრის სფეროში მასალების მინის წარმოქმნის შეფასებისას მიღებულია ზაქარიასენის მოსაზრებათა წარმოდგენები მინის აღნაგობის შესახებ. აქ გათვალისწინებულია კრისტალოქიმიის ძირითადი

დებულებები და დიტცელის მიერ შემოთავაზებული კათიონთა და ანიონთა მახასიათებლები. ისევე როგორც მინის შემთხვევაში იონებს სამ ჯგუფად ჰყოფენ: I - კათიონ-მინის წარმომქმნელები (ბადის წარმომქმნელები). ისინი გამოირჩევიან მცირე იონური რადიუსით, შედარებით დაბალი საკოორდინაციო რიცხვით და მაღალი ვალენტობით. II - კათიონ-მოდIFIკატორები, რომლებიც, როგორც წესი, იონური რადიუსის სიდიდით, შედარებით დიდი საკოორდინაციო რიცხვებითა და მცირე ვალენტობით გამოირჩევიან. III - ე.წ. შუალედური კათიონები, რომლებსაც შეუძლიათ დაეხმარონ მინისწარმომქმნელ კათიონებს უწყვეტი ბადის წარმოქმნაში და დიდი მუხტით და მცირე რადიუსებით გამოირჩევიან.

ცხრილი 2. ოქსიდებისათვის ბმის სიმტკიცის ფარდობა დნობის ტემპერატურასთან

ოქსიდი	ერთმაგი კავშირის სიმტკიცე B_{M-O} კკალ	დნობის ტემპერატურა $T_{დნ}$ K	$B_{M-O}/T_{დნ}$
1	2	3	4
B_2O_3	119 ან 89	723	0,164 ან 0,122
SiO_2	106	1993	0,053
GeO_2	108	1388	0,078
P_2O_5	88-111	843	0,104-0,131
V_2O_5	90-112	943	0,095-0,119
TiO_2	73	2123	0,034
ZrO_2	81	2923	0,023
ZrO_2	92	1068	0,086
MoO_3	103	1748	0,059
WO_3	68	1006	0,067
MgO	37	2913	0,013
CaO	32	2773	0,011
BaO	33	2193	0,015

იონთა ენერგეტიკული მახასიათებლები (ცხრილი 3), რომელთა სისტემატიზაცია მოახდინა დიტცელმა [1], შეიცავენ კათიონის ველის ძალას (დაძაბულობას z/a_2 , სადაც z არის კათიონის მუხტი (ვალენტობა), ხოლო $a = r_j + r_{O^{2-}}$ – ჟანგბადის იონისა და კათიონის ცენტრებს შორის მანძილი, r_j და $r_{O^{2-}}$ – მათი რადიუსები), საკოორდინაციო რიცხვს ჟანგბადის მიმართ, იონების პოლარიზებადობას და კათიონის ჟანგბადთან ბმის სიმტკიცეს [10].

ცხრილი 3. მინანქრის ქიმიასა და ტექნოლოგიაში გამოყენებად ნაერთთა კათიონებისა და ანიონების მახასიათებლები

იონი	იონის რადიუსი, ნმ		კოორდინაციული რიცხვი, კრ		ველის დაძაბულობა (დიტცელის მიხედვით) Z_k/a^2	პოლარი-ზებულობა (სანის მიხედვით)	კავშირის სიმტკიცე, კჯ·მოლი ⁻¹		იონის როლი სტრუქტურაში*
	დიტცელის მიხედვით	აპენის მიხედვით	დიტცელის მიხედვით	აპენის მიხედვით			დიტცელის მიხედვით	აპენის მიხედვით	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li^+	0,078	0,068	6	4; 6	0,23	0,029	145	151	M
Na^+	0,098	0,098	6; 8		0,19(6)	0,187	85	84	M
K^+	0,133	0,133	8	6;10;12	0,13(8)	0,888	65	54	M
Rb^+	0,149	0,149	8	10;12	0,12(9)			50	M
Cs^+		0,165		12	0,10(8)			42	M
Mg^{2+}	0,078	0,074	4; 6	4; 6	0,51(4) 0,45(6)	0,103	170	155	M
Ca^{2+}	0,106	0,104	6; 8	6; 8	0,35(6) 0,33(8)	0,552	170	134	M
Sr^{2+}	0,127	0,120	8	6; 8	0,35(6) 0,27(8)	1,02		134	M
Ba^{2+}	0,143	0,138	8	8; 12	0,24(8)	1,86	125	138	M
B^{3+}	0,025	0,020	3; 4	3; 4	1,62(3) 1,45(4)	0,003	500	496(3) 372(4)	C
Al^{3+}	0,057	0,057	4; 6	4; 6	0,96(4) 0,84(6)	0,05	250-420	423-335(4) 284-224(6)	M, C
Si^{4+}	0,04	0,039	4	4	1,57	0,016	420	443	C
Pb^{2+}	0,132	0,126	8	6; 8	0,32(8)		170	310(6) 151(8)	M, C
P^{5+}	0,034	0,035	4	4	2,08		380-460	368-464	C
As^{5+}	0,016		4		1,77		380		C

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sb^{5+}	0,063		4		1,76		330		C
Cu^{2+}	0,08		6		0,53				M
Zn^{2+}	0,083	0,083	4; 6	4; 6	0,6(4) 0,52(6)	0,59(4)	290	300(4) 142(6)	M, C
Cd^{2+}	0,103		6		0,44				
Ge^{4+}	0,102	0,044	8	4; 6	1,75	0,73			C
Ti^{4+}	0,064	0,068	6	4; 6	1,25(6)	0,185		455(4) 304(6)	M, C
Zr^{4+}	0,087	0,082	6,8	6,8	0,84(6) 0,77(8)	0,37		338(6)	M, C
Cr^{3+}	0,064		6		0,64				M, C
Mn^{2+}	0,09		6		0,48				
Fe^{2+}	0,083		4; 6		0,58(4) 0,52(6)				M
Fe^{3+}	0,067		4; 6		1,02(4) 0,91(6)				M, C
Co^{2+}	0,082		4; 6		0,59(4) 0,53(6)				M, C
Ni^{2+}	0,078		4; 6		0,61(4) 0,55(6)				M, C
O^{2-}	0,132	0,136				2,74			C
F^-	0,133					0,96			
S^{2-}	0,174					8,94			

* M – მოდიფიკატორი, C - მინაწარმოქმნელი

დასასრულს აღვნიშნავთ, რომ ამ თავში მოყვანილი ინფორმაცია მეტად მწირია, რომ სრულად შეფასდეს მინისებური მდგომარეობა და შედგენილია ჩვენს მიერ შესასრულებელი კვლევის მართებულად ჩატარების მიზნით. სხვა, აქ განუხილველი საკითხები მოყვანილია მეორე ნაწილში.

1.3. მინანქრის თვისებების პროგნოზირების საშუალებათა ზოგადი დახასიათება

თავიდანვე უნდა აღინიშნოს, რომ მინანქრის (მინის) თვისებათა დადგენის საანგარიშო მეთოდებისადმი მიძღვნილი ინფორმაცია იმდენად მოცულობითია, რომ მოითხოვს არა ერთი ასეული წყაროს განხილვას, რათა დეტალურად ჩავწვდეთ მინის (მინანქრის) თვისებათა ანგარიშთან დაკავშირებულ თეორიულ თუ პრაქტიკულ საკითხებს. რადგან ამის ფუფუნებას სადოქტორო დისერტაციის გაფორმებისადმი წაყენებული მოთხოვნები არ გვაძლევს, ჩვენ შევჩერდებით იმ წყაროების განხილვაზე, რომლებიც უშუალოდ ჩვენს მიერ ჩასატარებელ კვლევას შეეხება. ესენი არიან [4, 11, 22-24, 37, 38].

ლიტერატურული ნაწილის წინამორბედ ორ თავში უკვე აღინიშნა ის გარემოება, რომ მინანქარი, როგორც „ლითონი-მინა“ კომპოზიტის მინისებური შემადგენელი, ფართოდ გამოიყენება რადიოელექტრონიკის, მაღალი ტემპერატურების ტექნიკის, ენერგიის გარდამქმნელთა ახალი სახეების და სხვა დარგებისათვის ახალი მასალების ინოვაციურ ტექნოლოგიებში.

თითოეული დარგის განვითარება ითხოვს ახალ მასალებს, რათა შეიქმნას ნაკეთობები თანამედროვე მეცნიერებისა და ტექნიკის გამოწვევების დასაკმაყოფილებლად. სულ უფრო ხშირად ამ მასალათა სიახლე განპირობებულია მათში ახალი შემადგენლის შეტანით, მეტადრე თუ საქმე „ლითონი-მინა“ კომპოზიტს შეეხება.

მრავალი მაგალითია იმისა, რომ კომპოზიტის მატრიცის როლში ერთი და იგივე ლითონი გამოდის. რადგან მისგან დამზადებული პროდუქტი სრულად აკმაყოფილებს გარკვეული მიზნის მისაღწევად საჭირო ყველა ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნოლოგიური თვისებების უზრუნველყოფას. თუმცა კი ხასიათდება რიგი თვისებით, რომელთა დაკმაყოფილების გარეშე ნაკეთობის გამოყენება შეუძლებელია. სწორედ რომ ამ ვითარებაში მასალაში ისეთი შემადგენელია საჭირო, რომელიც შეძლებს რა ამ თვისებებით პროდუქტის უზრუნველყოფას, არ დაუკარგავს მასალას მატრიცის ძირითად ფუნქციურ დანიშნულებას.

ტრადიციულად მინისა და მინანქრის ახალი შედგენილობების მიღების მიზნით იყენებენ ინფორმაციას ცალკეული ოქსიდის სასრულ პროდუქტთა ფიზიკურ-ქიმიურ და ტექნოლოგიურ თვისებებზე გავლენის ზოგადი კანონზომიერებების შესახებ. ამ ინფორმაციის ძირითადი წყარო ექსპერიმენტია. ექსპერიმენტით მიღებული შედეგები უმეტეს შემთხვევაში საუკეთესო საიმედოობით გამოირჩევიან, მაგრამ მეტად შრომატევადია, და თანამედროვე პირობებში საკმაოდ ძვირადღირებული. ვინაიდან ითხოვს მასალებისა და ენერგიის გადამეტებულ ხარჯს. გარდა ამისა, ექსპერიმენტები, რომელთა უმეტესობა „ცდა-ცდომილება“ პრინციპით ტარდება, მეტად ხანგრძლივი პროცესია. ამიტაა გამოწვეული ის გარემოება, რომ მეცნიერებისა და ტექნიკის მიღწევათა ტემპი, ხშირ შემთხვევაში, ბევრად უსწრებს ამ მიღწევათა ახალ მასალებში მოთხოვნილებების დაკმაყოფილების ტემპს. შედეგი, გასაგებია, ახალი ნაკეთობის შექმნისა და ექსპლუატაციაში მიწოდების დაგვიანებაა. სწორედ რომ ამიტაა გამოწვეული მინისა და მინანქრის თვისებების დადგენის საანგარიშო საშუალებების ძიება, შექმნა და გამოყენება.

სადღეისოდ მინისა და მინანქრის შედგენილობათა დადგენისათვის საანგარიშო მეთოდების საკმაოდ დიდი რაოდენობაა შექმნილი, რომელთა გამოყენებისას აუცილებელია ამ მეთოდთა ორი უარყოფითი მხარის გათვალისწინება. პირველი მათგანი ის არის, რომ საანგარიშო მეთოდებით

მიღებული შედეგები ექსპერიმენტულად მიღებულ შედეგებთან შედარებით ნაკლები სიზუსტით ხასიათდებიან. მეორე უარყოფითი მხარე ისაა, რომ საანგარიშო მეთოდების გამოყენება იზღუდება მინისა და მინანქრის შედგენილობათა უბნებით. მაგალითად, მინებისა და მინანქრების შემთხვევაში დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით შედგენილობათა მხოლოდ იმ სფეროსთვისებათა დადგენა შეიძლება, რომელთათვისცნობილია მასში შემავალი ოქსიდების კოეფიციენტები. ამგვარი სადღეისოდ სილიკატური და ბორ-სილიკატური მინანქრებია.

გარდა ზემოთქმულისა, ისიც უნდა აღინიშნოს, რომ მინისა და მინანქრის რიგი თვისება გარკვეულად ისეთ ფაქტორებზეა დამოკიდებული, როგორიცაა მათი თერმული წარსული, ნაკეთობის ფორმა და ზომები, ზედაპირის მდგომარეობა, რომლებსაც საანგარიშო მეთოდები არ ითვალისწინებენ. მაშასადამე, საანგარიშო მეთოდებით მიღებული შედეგები თვით მინასა და მინანქარს როგორც ნივთიერებებს და არა ნაკეთობების თვისებებს გამოსახვენ.

ყველაფერი ამის მიუხედავად, საანგარიშო მეთოდები ფართოდ გამოიყენება კვლევისა და ტექნოლოგიის პრაქტიკაში. რადგან, ექსპერიმენტებთან შედარებით მეტად სწრაფად შეიძლება შედეგების მიღება, ამა თუ იმ მოვლენის (თვისების) პროგნოზირება, რაც მკვეთრად ამცირებს კვლევების ხანგრძლივობას და კვლევებიდან პრაქტიკაში გადასვლის დროს.

მინისა და მინანქრის ქიმიასა და ტექნოლოგიაში ფართო გავრცელება ჰპოვა 1894 წელს ვინკელმანისა და შოტკეს მიერ შემოთავაზებულმა ე.წ. ადიტიურობის (შეჯამების) მეთოდის პრინციპმა. მათ მინის საშუალო გაფართოების კოეფიციენტის დასადგენად მინაში შემავალ ოქსიდებს „მიაწერეს“ ემპირიული რიცხობრივი ფაქტორები, რომლებიც პირობითად მინაში ოქსიდთა გაფართოების სიდიდეებს ახასიათებდნენ.

ამ ავტორთა მიერ შემოთავაზებული მეთოდი დაფუძნებულია ოქსიდთა მასურ შედგენილობაზე და მინის თვისებების ხაზობრივი და ადიტიური დამოკიდებულების შესახებ არსებულ წარმოდგენებზე. ამ

დამოკიდებულების გამოსახულებას უწოდეს ადიტიური ფორმულა (შეჯამების ფორმულა). მას შემდეგი სახე აქვს [25]:

$$K = P_1 k_1 + P_2 k_2 + P_3 k_3 + \dots + P_i k_i \quad 1-3$$

სადაც K არის მინის გარკვეული თვისება, $P_1, P_2, P_3, \dots, P_i$ – ოქსიდთა შემცველობა მას. %-ში, ხოლო $k_1, k_2, k_3, \dots, k_i$ – კოეფიციენტები (ფაქტორები), რომლებიც გამოსახავენ თითოეული ერთი მას. % ოქსიდის K თვისებაში შენატანის წილს – მათ პარციულ კოეფიციენტებადაც იხსენიებენ.

მას შემდეგ ვინკელმანისა და შოტკეს მეთოდმა მრავალი სახის ცვლილება განიცადა ძირითადად k -კოეფიციენტების მხრივ.

შექმნილი იყო 20-ზე მეტი ვარიანტი ადიტიურობის მეთოდისა, რომელთა შედეგად ჩამოყალიბდა მისი ზოგადი გამოსახულება:

$$g = \sum g_i \gamma_i ; \quad 1-4 \quad g = \sum g_i \gamma_{i,b} \quad 1-5$$

სადაც g – მინანქრის (მინის) თვისებაა, g_i – მოლურ-პროცენტიანი, მოლურ-წილობრივი, მასურ-პროცენტიანი და მასურ-წილობრივი კონსტანტები, რომლებიც მინაში არსებულ ოქსიდებს ახასიათებენ, γ_i – ოქსიდთა შემცველობა მოლურ წილებში, ხოლო $\gamma_{i,b}$ – მასურ წილებში. გასაგებია, რომ წილური კონსტანტები 100-ჯერ ნაკლებია, ვიდრე პროცენტული, ხოლო მასურები მოლურებისგან განსხვავდებიან. ისიც დადგინდა, რომ რიგი ოქსიდების g_i დამოკიდებულია ცალკეულ ოქსიდთა შემცველობასა და მათ ფარდობაზე, ანუ განტოლებების მრავალმნიშვნელობას უშვებენ. მაგალითად, B_2O_3 –6.6-ის ტოლი ფაქტორი გაფართოების ანგარიშისას დამაკმაყოფილებელ შედეგებს იძლევა მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ტუტე და ტუტემიწა ლითონების ჯამი აღემატება B_2O_3 ოდენობას, ხოლო 5,4 უფრო გამოსადეგია, თუ მინაში (მინანქარში) B_2O_3 -ის ოდენობა ტუტე და ტუტემიწა ოქსიდთა ჯამზე მეტია.

აუცილებელია აღინიშნოს, რომ იმის მიუხედავად, რომ მინის (მინანქრის) გაფართოების კოეფიციენტის სიდიდეთა დადგენის შესახებ მრავალი ერთი მეორის გამომრიცხავი მოსაზრებაა გამოთქმული, ადრე ვინკელმანისა და შოტკეს მიერ შემოთავაზებულ კონსტანტებს იყენებდნენ.

მათი მხოლოდ მცირედი კორექტირება თუ ხდებოდა [26]. ამის შედეგად აღნიშნული მეთოდი განიხილება როგორც ჭეშმარიტებასთან პირველი (უხეში) მიახლოების მომცემი საშუალება. მაგრამ არ უნდა დაგვავიწყდეს, რომ იმ შემთხვევაშიც კი, თუ მინაში შემავალი თითოეული ოქსიდის ქცევა იდეალურია, გაფართოების გამოსახვა ადიტიურობის ფორმულითა და შემცველობის წონ.%-ით არც თუ სწორია. სხეულის გაფართოება ხომ არა მასის, არამედ მისი მოცულობის ფუნქციაა. ზოგადად შეიძლება დავეთანხმოთ გამოთქმულ მოსაზრებას ადიტიურობის მეთოდების ძირითადი უარყოფითი მხარის შესახებ, რომ არ არსებობს საანგარიშო კოეფიციენტების საკმარისი თეორიული და ექსპერიმენტული დასაბუთებები და ამის შედეგად არასახარბიელო სიზუსტე [22].

საქმე იმაშია, რომ ადრინდელ ადიტიურობის ფორმულებში მიიღებოდა, რომ SiO_2 -ის თვისებები სილიკატურ მინებში (მინანქრებში) სუფთა მინისებური კაჟმიწის თვისებების ტოლია და რჩება მუდმივი ყველა სილიკატურ მინანქრებში. თუმცა ცალკეული თვისობრივად და რაოდენობრივად განსხვავებული მინებისათვის ადიტიურობის ფორმულების გამოყენება შესაძლებელია და საკმაოდ მაღალი სიდიდეების სიზუსტით გამოირჩევა. მეტადრე ისეთი თვისებების შემთხვევაში, რომლებიც შედგენილობის შეცვლისას უმნიშვნელოდ იცვლებიან (სიმკვრივე, სითბოტევადობა, სითბოგამტარობა და ა.შ.).

მინისებური მდგომარეობის შესწავლის სფეროში თეორიული და პრაქტიკული კვლევების შედეგებმა დადი დაადო მინის (მინანქრის) თვისებების საანგარიშო მეთოდებს. ადიტიურობის ფორმულებმა ახალი გამოსახულებები და შინაარსი მიიღო.

გეპლჰოფმა და თომასმა შეადგინეს ცხრილები, რომლებშიც ნაჩვენებია, თუ როგორ იცვლებიან $18Na_2O \cdot 82SiO_2$ და $20PbO \cdot 80SiO_2$ შედგენილობის ორკომპონენტური მინების თვისებები (სიმკვრივე, იუნგის მოდული, სისაღე და ა.შ.) 1 მას % SiO_2 -ის გამოსაკვლევი ოქსიდით ჩანაცვლებისას. მეთოდმა ფართო გამოყენება ვერ ჰპოვა, არც სიზუსტე იყო დამაკმაყოფილებელი [27].

მიისწრაფვოდნენ რა სიმკვრივის, გარდატეხის კოეფიციენტისა და გაფართოების კოეფიციენტის სიდიდეთა სიზუსტის ამაღლებისაკენ, ჟილიარმა და დიუბრიულმა შემოგვთავაზეს პარაბოლური სახის განტოლებები:

$$\frac{100}{\alpha} = \Sigma(\alpha_i \gamma_{i,b} + b_i \gamma_{i,b}^2); \quad 1-6 \quad g = \Sigma(\alpha_i \gamma_{i,b} + b_i \gamma_{i,b}^2) \quad 1-7$$

სადაც g – გარდატეხის მაჩვენებელი, α – გაფართოების კოეფიციენტი, α_i და b_i – მუდმივები. ამ ანგარიშებით რიგი ოქსიდის კონსტანტას ორ-ორი მნიშვნელობა ჰქონდა შედგენილობის სხვადასხვა სფეროში.

ჰიგინსი და სანი პირველნი იყვნენ, ვინც შემოგვთავაზეს მინების დაყოფა ოთხ ჯგუფად. დაყოფა მიმდინარეობდა $[SiO_4]$ -ტეტრაედრების კარკასში ბმულობის ხარისხის (f_{Si}) მიხედვით* და მათთვის დაადგინეს რიგი თვისება (თითოეული ჯგუფისათვის). ამ მკვლევართა მეცადინეობითაა გამოწვეული ის გარემოება, რომ ამერიკული სკოლა სილიკატურ მინებს შემდეგი გრადაციით წარმოადგენს. ავტორები გვთავაზობენ f_{Si} -ის ოთხ ინტერვალს: I. 0,250-0,345; II. 0,345-0,400; III. 0,400-0,435; IV. 0,444-0,500. SiO_2 -სა და სხვა ოქსიდების SiO_2 -ის ფაქტორები მუდმივებად მიიღება f_{Si} -ის ერთ სფეროს ფარგლებში. გამოდის, რომ თითოეული თვისებისათვის ოთხ-ოთხი მნიშვნელობაა მოცემული, რომლებიც შედგენილობათა ოთხ სფეროს შეესაბამება [30-32].

მინის აღნაგობაზე თანამედროვე შეხედულებების გათვალისწინებით აპენმა შემოგვთავაზა საანგარიშო მეთოდი მინის თვისებების დასადგენად. ამ მეთოდში, რომელიც მინის აღნაგობის თავისებურებებზეა აგებული, ითვალისწინებს მინაში შემავალი ოქსიდების ბუნებას კონკრეტული მინის შედგენილობის მიხედვით. ამ მეთოდის თეორიული ახსნა-განმარტება დეტალურადაა წარმოდგენილი და ამიტომ არ ვახდენთ მის კოპირებას. აღვნიშნავთ იმას, რომ აპენის მიდგომა მინის (მინანქრის) თვისებების დადგენისადმი ყველაზე კორექტულად ითვლება და ფართოდ გამოიყენება მინანქრის თეორიასა და პრაქტიკაში [22,23].

* უფრო დაწვრილებით იხ. II.4 ნაწილში.

არანაკლებ ინტერესს წარმოადგენს დიომკინას მიერ შემოთავაზებული მეთოდიც, თუმცა პრაქტიკა გვიჩვენებს, რომ ამ მეთოდის გამოყენება საუკეთესო შედეგებს ოპტიკური მინების შემთხვევაში იძლევა. ამ შემთხვევაშიც ლიტერატურულ ნაწილში ავტორის თეორიული და პრაქტიკული მოსაზრებების მოყვანა მიზანშეუწონლად ჩავთვალეთ. დაინტერესებულებს ვთავაზობთ გაეცნონ მის მონოგრაფიას [35, 36].

არ შეიძლება არ შევჩერდეთ მინის (მინანქრის) თვისებების საანგარიშო მეთოდის კიდევ ერთ „სახესხვაობაზე“, რომელიც არ ითხოვს მისი შიდა ქიმიური აღნაგობის საკითხების ცოდნას.

ქვემოთ მოყვანილია ამგვარი მეთოდის ზოგადი აღწერა განხორციელებული კვლევების მიხედვით. მას უწოდებენ მინანქრის (მინის) თვისებათა დადგენის რეგრესიის განტოლებათა შედგენის მეთოდს [37-39].

ამ მეთოდის საანგარიშო ფორმულების (განტოლებების) დამუშავების დროს გამოიყენება ჩვენს მიერ უკვე ხსენებული და მინის ქიმიაში უძველესი დროიდან ცნობილი ვინკელმანის და შოტკეს პრინციპი. ამ პრინციპს თანამედროვე სამეცნიერო ტერმინოლოგიის თანახმად სადღეისოდ, შავი კოლოფის კიბერნეტიკულ პრინციპს უწოდებენ [39]. ამ პრინციპის თანახმად, სულაც არ არის საჭირო მინის აღნაგობასთან დაკავშირებული პრობლემების ცოდნა, მაგრამ აუცილებელია შედგენილობასა და მინის თვისებებს შორის ექსპერიმენტულ-სტატისტიკური მეთოდებით დადგენილი რაოდენობრივი დამოკიდებულებების ჩამოყალიბება. სწორედ რომ ამ დამოკიდებულების შესახებ მონაცემები შეიყვანება შავ კოლოფში, როგორც დამოუკიდებელი ცვლადები. ამ ცვლადების რიცხვშია კომპონენტთა შემცველობა მინაში, აუცილებლობის შემთხვევაში ტემპერატურაც. შავი კოლოფიდან კი „ამოიღება“ მინების თვისებების სიდიდეები. მაშასადამე, რეგრესიის განტოლებათა მეთოდს ახლავს მეტად მოცულობითი წინასწარი სამუშაოების შესრულება – ვირტუალური თუ ბეჭდვითი ინფორმაციიდან ისეთი მინების შედგენილობათა ამოკრება, რომელთა თვისებები საიმედოობის ხარისხის მაღალი მნიშვნელობებით ხასიათდებიან. მხოლოდ ამ შემთხვევაშია შესაძლებელი

რეგრესიის განტოლებებში შემავალი ემპირიული კოეფიციენტების ობიექტური შეფასება. ემპირიული კოეფიციენტების გარდა სასრულ შედეგებში მინაში შემავალი ოქსიდების ზღვრებიც შედიან, რომლებიც არსებული ინფორმაციიდან ამონაკრებებთან ერთად განისაზღვრება.

ამა თუ იმ თვისების მათემატიკური მოდელები ამგვარი გაანგარიშებისას როგორც შეჯამების, ისე რეგრესიის უფრო რთული განტოლებებით გამოისახება. მინის თვისებების დასადგენი კოეფიციენტების შეფასებისათვის, კომპიუტერული ტექნიკის გამოყენებით უმცირესი კვადრატების მეთოდი გამოიყენებოდა.

მათემატიკური მოდელებით მიღებული შედეგების სიზუსტის შეფასებისათვის გამოიყენებოდა ნარჩენი დისპერსიის ($S_{\text{ნარჩ}}^2$) შედარება გამომავალი ცვლადის საშუალო მნიშვნელობის (S_y^2) მიმართ დისპერსიასთან [37, 38]. რაც უფრო მეტად S_y^2 სჭარბობს $S_{\text{ნარჩ}}^2$ -ს, რეგრესიის განტოლება მით უფრო აპროქსიმირებს ექსპერიმენტულ მონაცემებს. $S_{\text{ნარჩ}}^2$ და S_y^2 დისპერსიების გაანგარიშებას შემდეგი ფორმულებით ახდენდნენ:

$$F_p = S_y^2 / S_{\text{ნარჩ}}^2, \quad S_y^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2; \quad \bar{y} = \sum_{i=1}^n y_i / n; \quad S_{\text{ნარჩ}}^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 / n - \ell. \quad 1-8$$

სადაც: S_y^2 არის მთელი ამონაკრების თვისებების მნიშვნელობათა დისპერსია, $S_{\text{ნარჩ}}^2$ – ნარჩენი დისპერსია, $\bar{y}$ – თვისებების არჩევითი საშუალო მნიშვნელობა, n – მინის შედგენილობათა რაოდენობა, ℓ – რეგრესიის განტოლებაში კოეფიციენტთა რაოდენობა.

მიზანშეწონილად ჩავთვაlet მოგვეტანა მინის ერთ-ერთი თვისების დასადგენად განტოლებებში რეგრესიის კოეფიციენტებისა და სხვა მონაცემების სასრული ფორმა. თვისებებიდან ბორსილიკატური მინის ხაზობრივი თერმული გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტი (ხ.თ.გ.ტ.კ.) შევარჩიეთ [38].

ხ.თ.გ.ტ.კ.-ის ანგარიშისათვის შემოთავაზებულია შემდეგი სახის მათემატიკური მოდელი:

$$\hat{\alpha} \cdot 10^7 = \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot x_i, \quad 1-9$$

სადაც $\hat{m} \cdot 10^7$ არის 20-400°C ინტერვალში ხ.თ.გ.ტ.კ.-ს ანგარიშით მიღებული მნიშვნელობა, x_i – კომპონენტთა შემცველობა მოლ. %-ში, α_i – რეგრესიის განტოლების ადიტიური კოეფიციენტები; n – კომპონენტთა რაოდენობა.

ცხრილ 4-ში მოყვანილია ამ მოდელისათვის მიღებული კოეფიციენტები - მინის ხ.თ.გ.ტ.კ.-ში თითოეული კომპონენტის (ოქსიდის) გასაშუალებული პარციალური წილი. რეგრესიის განტოლებების სტატისტიკური ანალიზი იმ დასკვნის გამოტანის საშუალებას იძლევა, რომ ეს განტოლებები ადეკვატურებია.

ცხრილი 4. ადიტიური კოეფიციენტები ბორსილიკატური მინების ხაზობრივი გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის გათვლისათვის 20-400°C ტემპერატურულ ინტერვალში

რიგ. №	ოქსიდი (გარდამავალი)	რეგრესიის კოეფიციენტები და მათი საშუალოკვადრატული გადახრები	კომპონენტთა შემცველობის ზღვრები (მოლ. %)
1	2	3	4
1	<i>Li₂O</i>	2,737±0,050	0-45
2	<i>Na₂O</i>	3,573±0,040	0-40
3	<i>K₂O</i>	4,854±0,073	0-30
4	<i>MgO</i>	1,049±0,024	0-50
5	<i>CaO</i>	1,521±0,026	0-50
6	<i>SrO</i>	1,774±0,034	0-50
7	<i>BaO</i>	1,912±0,021	0-50
8	<i>ZnO</i>	0,799±0,037	0-50
9	<i>CdO</i>	1,191±0,042	0-50
10	<i>PbO</i>	1,298±0,066	0-45
11	<i>CuO</i>	0,560±0,161	0-15
12	<i>MnO</i>	0,821±0,186	0-20
13	<i>MeO*</i>	0,821±0,186	0-15
14	<i>Al₂O₃</i>	-0,187±0,044	0-30
15	<i>B₂O₃</i>	0,175±0,026	0-50
16	<i>SiO₂</i>	0,300±0,010	0-95
17	<i>TiO₂</i>	0,746±0,099	0-24
18	<i>ZrO₂</i>	-0,810±0,124	0-20
19	<i>P₂O₅</i>	0,961±0,098	0-15
20	<i>F**</i>	0,258±0,061	0-30

MeO* - FeO, CoO, NiO; F** - F-ს ატომების რაოდენობა 100 მოლ.% მინაზე.

განსაზღვრების სიზუსტე ექსპერიმენტული მნიშვნელობებისაგან განსაზღვრული მიღებული სიდიდეების საშუალოკვადრატული გადახრებით გვაძლევს $\pm 8 \cdot 10^{-7} 1/K$ სიდიდეს, რაც სავსებით მისაღებია,

რადგან თვით ექსპერიმენტული განსაზღვრებისას სიზუსტე $(1-3) \cdot 10^{-7} 1/K$ შუალედში მერყეობს.

ამ თავის დასასრულს არ შეიძლება არ აღინიშნოს, რომ ყოფილი სსრკ-სა და შემდგომში რფ-ს სახელმწიფო სტანდარტებში სხვადასხვა მარეგლამენტირებელ მოთხოვნათა შორის არის სილიკატური მინანქრების ხ.თ.გ.ტ.კ.-ს საანგარიშოდ მოყვანილი მეთოდიკის გამოყენების რეკომენდაცია [40].

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \bar{a}_i}{100}, \quad 1-10$$

სადაც: α_i – კომპონენტის შემცველობა მოლ. %-ში;

$\bar{a}_i$ – ადიტიობის ფაქტორი.

ცხრილი 5. ადიტიური ფაქტორები α -ს გათვლისათვის

კომპონენტი	$\bar{a}_i \cdot 10^7$	კომპონენტი	$\bar{a}_i \cdot 10^7$	კომპონენტი	$\bar{a}_i \cdot 10^7$
<i>SiO₂</i>	38	<i>MgO</i>	60	<i>MnO₂</i>	105
<i>B₂O₃</i>	0-დან (-50)-მდე	<i>Na₂O</i>	395	<i>CuO</i>	30
<i>P₂O₅</i>	140	<i>K₂O</i>	465	<i>Cr₂O₃</i>	-
<i>TiO₂</i>	+3-დან (-15)-მდე	<i>Fe₂O₃</i>	55	<i>Na₃AlF₆</i>	480
<i>Al₂O₃</i>	-30	<i>CoO</i>	50	<i>CaF₂</i>	180
<i>CaO</i>	130	<i>NiO</i>	50		

$\bar{\alpha}_{B_2O_3}$ -ს და α_{TiO_2} -ს მნიშვნელობები გამოითვლება ფორმულებით:

$$\bar{\alpha}_{B_2O_3} = \left[12,5 \left(4 - \frac{\alpha_{Na_2O} + \alpha_{K_2O} + \alpha_{CaO} - \alpha_{Al_2O_3}}{\alpha_{B_2O_3}} \right) - 50 \right] \cdot 10^{-7};$$

$$\bar{\alpha}_{TiO_2} = \left[30 - 1,5 (\alpha_{SiO_2} - 50) \right] \cdot 10^{-7}.$$

1.4. ლიტერატურულ მიმოხილვაში მოყვანილი ინფორმაციის ძირითადი დასკვნები. კვლევის ამოცანები და მათი გადაჭრის საშუალებები

ლიტერატურულ მიმოხილვაში მოყვანილი ინფორმაციის მიხედვით შეიძლება გამოვიტანოთ შემდეგი დასკვნები:

- მკვეთრად გამოისახა „ლითონ-მინანქარი“ კომპოზიტების მინი-სეზური შემადგენლების როლი არსებული და მომავალი მეცნიერებისა და ტექნიკის საჭიროებისათვის ახალი მასალების (ნაკეთობების) შექმნის

საქმეში. სადღეისოდ არსებული მონაცემების თანახმად პერიოდულ სისტემაში შემავალ ლითონთა დიდი ნაწილისაგან დამზადებულ ნაკეთობათა უმეტესობა, ასრულებენ რა მათ მიმართ წაყენებულ ფუნქციურ მოთხოვნილებებს, ვერ ჰპოულობენ თავის ადგილს მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალი დარგის ინოვაციურ ტექნოლოგიებში, რაც გარკვეული, ამ ლითონების ბუნებიდან გამომდინარე, რიგი ფაქტორებისადმი არადამაკმაყოფილებელი დამოკიდებულებით არის გამოწვეული. ამ ფაქტორთა რიცხვს მიეკუთვნებიან დნობის ტემპერატურა, ლითონთა მოდიფიკაციური გარდაქმნები, გარემოსთან ურთიერთქმედებისას მათი დაჟანგვისადმი მიდრეკილება, ექსტრემალურ პირობებში ექსპლუატაციისადმი ნაკლები გამძლეობა და ა.შ. სწორედ რომ ამისათვის იქმნება „ლითონ-მინანქარი“ ტიპის კომპოზიტები, რომელთა მინისებური შემადგენლები აუმჯობესებენ და ანეიტრალეზენ ლითონების „სისუსტეებს“.

- კომპოზიტის მატრიცის (ლითონის) მრავალგვარობა მოითხოვს ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში მისთვის განკუთვნილი შედგენილობის მინანქრის შექმნას, რომელიც არ გააუარესებს რა მისი ფუნქციური დანიშნულებების პარამეტრებს, ანიჭებს კომპოზიტებს სასურველ თვისებებს.

- თვითოეული მატრიცისათვის განკუთვნილი მინანქრის შედგენილობის ძიება უმეტესად ექსპერიმენტული კვლევებით ხორციელდება, რადგან მინისებური მდგომარეობის ამსახველი ისეთივე მწყობრი თეორია, როგორიც კრისტალური მდგომარეობისაა, არ არსებობს. მინისებური მდგომარეობის შესახებ წარმოდგენები სადღეისოდაც ჰიპოთეზების დონეზეა, თუმცა მრავალი ათწლეულის განმავლობაში დაგროვებული ინფორმაცია იძლევა საშუალებას (მეტადრე სილიკატური მინების სფეროში) თეორიულად ვიმსჯელოთ ამა თუ იმ მინანქრის თვისებებზე ამა თუ იმ ხარისხის სიზუსტით.

- მკვეთრად იკვეთება ის გარემოება, რომ მინანქრის შედგენილობის ძიებაში უმეტესად ექსპერიმენტებით სარგებლობა იწვევს კომპოზიტის,

როგორც მასალის და ნაკეთობის შექმნის საქმის გახანგრძლივებას (რომ არაფერი ვთქავთ მასალებისა და ენერგიის გაუმართლებელ ხარჯზე). კიდევ ერთ მეტად მნიშვნელოვან ფაქტორზე შევჩერდებით – მინანქრის შედგენილობის ძიება მხოლოდ ექსპერიმენტებზე დაყრდნობით იწვევს თანამედროვე მეცნიერებისა და ტექნიკის გამოწვევების დაკმაყოფილების ტემპების შენელებას, რაც დაუშვებელია მსოფლიოში კაცობრიობის განვითარების თვალსაზრისით.

- ლიტერატურულ ნაწილში მოყვანილი ინფორმაცია დღეს არსებული მინანქრის თვისებათა საანგარიშო მეთოდების შესახებ, ნათლად გამოსახავს, რომ არსებობს მომგებიანი მეთოდები (მეთოდები), რომელთა დახმარებით შეიძლება საკმაო სიზუსტით ვივარაუდოთ საძიებელი მინანქრის თვისებები.

ზემოთ მოხსენებული, ჩვენის აზრით, სრულად ასაბუთებს შერჩეული კვლევის აქტუალობას და მისი ჩატარების მიზანშეწონილობას. მეტადრე იმიტომ, რომ მინანქრის რიგი თვისების განსაზღვრის საკითხი სრულად არ არის წარმოდგენილი, ისევე როგორც მინანქრის ძიებაში დასაბუთებული სტრატეგიის საკითხები.

სადისერტაციო ნაშრომის დასახელებით ანონსირებულის მისაღწევად დაისახა შემდეგი ამოცანების გადაჭრა: შედგენილობის განსაზღვრის საშუალების დადგენა და განხორციელება; ადვილდნობადი მინანქრის მიღების საშუალების დადგენა და განხორციელება; ხ.გ.ტ.კ.-ის განსაზღვრის საშუალების შერჩევა; ნავარაუდები შედეგების ექსპერიმენტული შემოწმება.

ჩამოთვლილი ამოცანების გადაჭრისათვის დაიგეგმა შემდეგი საშუალებების გამოყენება: მინისა და მინანქრის ქიმიაში არსებული დებულებები; ფაზური მდგომარეობის დიაგრამები; ხ.გ.ტ.კ.-ის საანგარიშო მეთოდები; მინანქრის ტექნოლოგიაში არსებული ექსპერიმენტული მეთოდები.

2. შედეგები და მათი განსჯა

2.1. ზოგი რამ საბაზო მინანქრის თვისებების განსაზღვრის (პროგნოზირების) სტრატეგიის შესახებ

„ლითონი-მინანქარი“ კომპოზიტის მიღების პროცესი მრავალ-ფაქტორიანია და დამოკიდებულია ორივე შემადგენლის თვისებების შერწყმით მიღებული პროდუქტის არა მარტო ამ შემადგენლების თვისებებზე, არამედ ნაკეთობის ფორმაზე, ზომებზე და სხვა ფაქტორზე (მინანქრის დატანების ხერხზე, ლითონის ზედაპირის დამუშავების ხარისხზე, ლითონისა და მინანქრის ურთიერთქმედებაზე და ა.შ.).

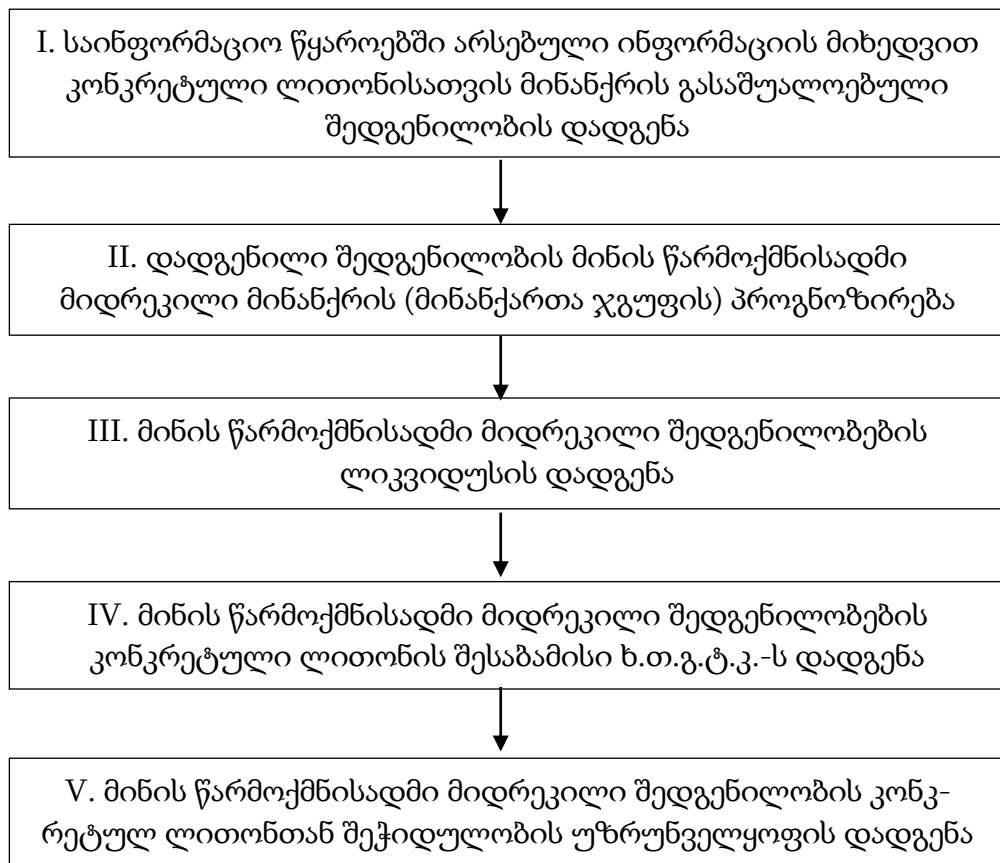
გასაგებია, რომ ყველაფრის გათვალისწინება ჩვენთვის სასურველი კომპოზიტის დაგეგმარებისას (პროგნოზირებისას) პრაქტიკულად შეუძლებელია. ამიტომაც, რომ ყოველი კონკრეტული ლითონისთვის ლითონი-მინანქრის კომპოზიტის მიღებისას, პირველ რიგში, ერთი შეხედვით, უფრო „მარტივი“ ამოცანის გადაჭრაა საჭირო – ლითონისა და მინისებური შემადგენლების ბუნების შესწავლა. ლითონის შემთხვევაში ამ ამოცანის გადაჭრა ლითონებისა და მათი შენადნობების შესახებ მეტად მდიდარი და თითქმის ყოვლისმომცველი ინფორმაციის გამოყენებით შეიძლება (მაგალითად, სპილენძისა და მისი შენადნობის) [9, 143].

რაც შეეხება კომპოზიტის მინისებურ შემადგენელს, აქ საქმე, როგორც ადრე აღინიშნა, მრავალი ფაქტორით რთულდება. რადგან, პირველ რიგში, საჭიროა იმ შედგენილობის მინანქრის ძიება, რომელიც დააკმაყოფილებს რა ლითონის თვისებების მოთხოვნებს (დნობის ტემპერატურის, ხ.თ.გ.ტ.კ.-ს სიდიდის, შეჭიდულობის მიმართ), გამოაჩენს მინის წარმოქმნისადმი მაღალ მიდრეკილებას. ასეთი მინანქრის შედგენილობის მოპოვების ორი საშუალება არსებობს: პირველი მათგანი იმ მინანქრების შედგენილობების შესახებ ინფორმაციის მოძიებაა, რომლებიც დადგენილია ჩვენთვის საინტერესო სფეროებში, მეორე კი – იმ ოქსიდთა შერწყმით მიღებული სისტემების განსჯაა, რომლებსაც სავარაუდოდ შეუძლიათ უზრუნველყონ საძიებო შედგენილობა (შედგენილობები). ამგვარი მიდგომით მიღებულ

მინანქრის შედგენილობას საბაზოს უწოდებენ. მხოლოდ ამის შემდეგ უნდა დადგინდეს ის, თუ როგორ შეესაბამება ეს შედგენილობა იმ მოთხოვნებს, რომლებიც წაყენება კომპოზიტს მისი ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნოლოგიური თვისებების თვალსაზრისით. საბაზო მინანქრის შედგენილობის რეალურამდე დაყვანის პროცესს კორექტირებას უწოდებენ. ამ პროცესის შემადგენელი ნაწილების შინაარსი დამოკიდებულია როგორც კომპოზიტის ორივე შემადგენლის ტექნოლოგიების, ისე მათი შემადგენლების შერწყმის პროცესის (პროცესის სტადიების) თავისებურებებზე.

არ შევხებით რა კომპოზიტის „ლითონი-მინანქარი“ შექმნის სხვა ეტაპებს საბაზო მინანქრის პროგნოზირების (დადგენისადმი მიდგომის) სტრატეგია შეიძლება შემდეგი ზოგადი სქემით გამოვსახოთ:

საბაზო მინანქრის შედგენილობის დადგენის ზოგადი სქემა



სქემაში მოტანილი მეორე ეტაპი გულისხმობს კვლევის შედეგად მიღებული შედეგების ანალიზს. ამ ანალიზით გამოიკვეთება მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილი შედგენილობის ან შედგენილობათა ჯგუფის

მომდევნო ეტაპები. მესამე და მეოთხე ეტაპები ემსახურება იმის დადგენას, თუ როგორ აკმაყოფილებს მეორე ეტაპზე დადგენილი შედგენილობა (შედგენილობები) დასახული საბაზო მინანქრის (მინანქრების) მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს ორ თვისებასთან მიმართებაში (ლიკვიდუსი, ხ.თ.გ.ტ.კ.). რაც შეეხება პირველ ეტაპს, იგი მოითხოვს შედგენილობების მკვეთრად იმ სფეროს მინანქრების შერჩევას, რომელთათვის დამახასიათებელია ამა თუ იმ დანიშნულებისათვის დამზადებულ ნაკეთობათა ჯგუფისათვის, მაგალითად, ფოლადის გამოყენებით მრავალი სხვა დანიშნულების ნაკეთობების სიმრავლიდან სანიტარულ-ტექნიკური მინანქრებისათვის მეტწილად შემდეგი მინანქრების (ფრიტების) შედგენილობები გამოიყენება (ცხრილი 6) [4, 144-146].

ცხრილი 6. სანიტარულ-ტექნიკური დანიშნულების ნაკეთობებისათვის ფრიტების შედგენილობა

მინანქრის მარკირება	შემცველობა, მას. %											
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	ZrO ₂	სხვა
ЛК-34 თეთრი	37,8	10,0	12,4	15,0	2,0	-	11,0	8,3	-	2,5	1,0	-
2-21 თეთრი	38,5	16,5	9,0	15,0	-	0,8	12,0	6,0	-	1,5	0,7	-
3-365 შეფერილი ტუტემდეგი	39,3	15,3	7,8	15,5	2,6	Cr ₂ O ₃ 0,4	5,4	6,3	2,0	1,4	1,6	Co ₂ O ₃ 0,5 CuO 0,4 Fe ₂ O ₃ 0,5
3-38 ფუძის გარეშე ტუტემდეგი	38,8	17,5	4,0	21,0	3,0	1,0	4,7	1,5	2,7	0,6	4,0	Co ₂ O ₃ 1,2 NiO 0,02
24-9 ფუძე მინანქარი, ტუტემდეგი	36,0	22,0	-	20,0	3,0	1,0	1,4	1,9	-	-	5,0	Fe ₂ O ₃ 4,5 NiO 3,0 MnO ₂ 2,0

იმ შემთხვევაში, თუ კვლევის მიზანი არის იგივე ფოლადისაგან დამზადებული ქიმიური აპარატურისათვის განკუთვნილი მინანქრის ძიება, მაშინ საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემების გაანალიზებაა საჭირო. ცხრილ 7-ში მოგვყავს რიგი ქიმიურად მედეგი მინანქრის შედგენილობა [7].

ცხრილი 7. რიგი ქიმიურად შედგენილი მინანქარი

კომპონენტი	ქიმიური შედგენილობა, მას. %					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	56	59	64-69	55-57	55-60	
Al ₂ O ₃	5	3	4-5			10
B ₂ O ₃	7	7,5	3-4		1-2	5
R ₂ O	11	20	20	20-30	12-14	
CaO		4,5	<5		2-4	
CaF ₂	4					
Na ₃ AlF ₆	15					
TiO ₂		6	5-6		<2	
F			3-4	3	2-3	
ZrO ₂				5-10	13-18	
PbO						17
P ₂ O ₅						68

სადაც: 1 – მინანქარი სამზარეულო ჭურჭლისათვის; 2 – მჭავაგამძლე მინანქარი; 3 – მაღალი მჭავაგამძლეობის მინანქრების შემადგენლობის არე; 4 – ტუტეგამძლე მინანქრების შემადგენლობის არე; 5 – მჭავა და ტუტე-გამძლე მინანქრების შემადგენლობის არე; 6 – ფტორწყალბადმჭავის მოქმედებისადმი მდგრადი მინანქარი.

2.2. ტექნიკაში გამოყენებადი „სპილენძი – მინანქარი“ კომპოზიტებისა და მათი მინისებური შემაღენლის მოკლე დახასიათება

სპილენძი და მისი შენადნობები მინისებური საფარით, როგორც აღინიშნა, უძველესი დროიდან არის ცნობილი და დღესაც გამოიყენება მაღალმხატვრული ნაკეთობების დასამზადებლად. ტექნიკაში მათი გამოყენება გამოწვეულია რიგი განსაკუთრებითი თვისებებით. სპილენძი პერიოდული სისტემის პირველი ჯგუფის ელემენტია ატომური მასით 63,54, მისი რიგითი ნომერია – 29, დნება 1083°C-ზე, დუღს – 2360°C-ზე. მას წახნაგცენტრირებული კუბური გისოსი აქვს, სიმკვრივე 8,93·10³ კგ/მ³, სისალე – 350 მპა, ხოლო სიმტკიცის ზღვარი საკმაოდ დაბალი აქვს (220 მპა). სპილენძი იოლად ემორჩილება წნევით დამუშავებასა და გაპრიალებას. სპილენძი გამოირჩევა კუთრი ელექტროგამტარობის მეტად მცირე

სიდიდით და საუკეთესო სითბოგამტარობით [143]. სპილენძი ფართოდ გამოიყენება მავთულების, ინდუქტორების, თბომცვლელების, რადიატორების, კლავნილების და ამგვარი თვისებების მატარებელი სხვა ნაკეთობების დასამზადებლად. ამ ნაკეთობებს უნდა ახასიათებდეს მაღალი სიმტკიცე, სითბოგამტარობა, ცეცხლთერმომდგრადობა და კოროზია-მედეგობა, გარდა იმ თვისებებისა, რომლებიც აიოლებენ ნაკეთობების დამზადებას. მაგალითისათვის სპილენძისგან დამზადებული ინდუქტორები განვიხილოთ. მათ, როგორც წესი, იყენებენ რთული ნაკეთობების მაღალი სიხშირის დენით წრთობისათვის. ამ პროცესში მიმდინარეობს სპილენძის გახურება, არც თუ იშვიათად 900°C ტემპერატურამდე. სწორედ ამ მოვლენის გამო ინდუქტორი შეიძლება გამოვიდეს მწყობრიდან, რადგან სპილენძი, მისი მრავალი მომგებიანი თვისებების მიუხედავად, არ ხასიათდება მაღალი მედეგობით მაღალ ტემპერატურებზე. იგი ზედაპირულად იჟანგება და წარმოქმნის ხენჯს, რომლის თვისებები მკვეთრად განსხვავდება სპილენძის თვისებებისაგან, ამით კი მცირდება თვით ნაკეთობის ფუნქციური მოთხოვნების შესრულების ხარისხი. დადგენილია, რომ ამ ხენჯის რაოდენობა არც თუ იშვიათად 8-10%-ს აღწევს, რაც მნიშვნელოვნად ამცირებს ინდუქტორის ექსპლუატაციის ხანგრძლივობას და ზრდის წარმოების ნარჩენებს. მრავალი ცდებით დადგინდა, რომ ბევრად ეფექტური იქნებოდა სპილენძის ზედაპირის დაცვა შესაბამისი შედგენილობის საფარებით [148]. ამ მოვლენის (დაჟანგვის) უგულებელსაყოფად სხვადასხვა მასალები იყო გამოყენებული (სილიციუმორგანული და ფტორპლასტიკური საფარები). ყველაზე უებარი აღმოჩნდა სპეციფიკური შედგენილობის მინანქრების გამოყენება, რადგან კაჟბადორგანული საფარები 773-873K-ზე, ხოლო ფტორ-პლასტიკურები – 473-523K-ზე ან სრულად იწვებოდნენ, ან ნაწილობრივად წარმოქმნიდნენ მყიფე აირგამტარ ფენებს, რაც ვერ უზრუნველყოფდა კომპოზიტის მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს.

მინანქრების, როგორც სპილენძის ნაკეთობათა ზედაპირებისადმი კოროზიამდედგობის თვისების კომპოზიტის მინისებური შემადგენლის, შერჩევისას გასათვალისწინებელია ორი მეტად მნიშვნელოვანი ფაქტორი (რომელიც უშუალოდ მატრიცას შეეხება). პირველი მათგანი ის არის, რომ სპილენძის დნობის ტემპერატურა 1356K-ის ტოლია და მინანქრის ლიკვიდუხის ტემპერატურა მითითებულზე უფრო დაბალი უნდა იყოს, მეორის მიხედვით სპილენძის ხ.თ.გ.ტ.კ. საკმაოდ მაღალია ($162 \cdot 10^{-7}/K$) და მატრიცასთან მინისებური შემადგენლის ხარისხიანი შეჭიდულობის უზრუნველსაყოფად საჭიროა მინანქრის ზემოთ მითითებული თვისების სიდიდე უახლოვდებოდეს სპილენძისას. გარდა ამისა, ისიც მისაღებია მხედველობაში, რომ სპილენძზე დასატანი მინანქრის ტემპერატურა არ უნდა აღემატებოდეს 1023-1073K-ს, რაც კვლავ მატრიცის დაჟანგვისადმი მიდრეკილებითაა განპირობებული.

ჩვენს ხელთ არსებული, სპილენძისათვის განკუთვნილი მინანქრის შესახებ ინფორმაციის თანახმად ტექნიკური დანიშნულებისათვის ძირითადად ხარისხობრივად იგივე შედგენილობები გამოიყენება, რაც მხატვრულ-საიუველირო ნაკეთობებისათვის. აღინიშნება, რომ სპილენძისათვის განკუთვნილი მინანქრის საბაზო შედგენილობები ჩვეულებრივად $R_2O-PbO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემაში ლაგდებიან, თუმცა მცირე დანამატების სახით მრავალ მაღლობებს შეიცავენ (აღინიშნება, რომ ტყვიის ოქსიდის გამოსაყვანად მინანქრის შედგენილობიდან). გამოწვეულია ეს გარემოება იმით, რომ მინანქრის ხარშვისას მიმდინარეობს ტყვიის სუბლიმაცია, რომელიც მაღალი ტოქსიკურობით გამოირჩევა [7].

ამის გამო ახალი მინანქრების ძიება გადაინაცვლა ორ ექვსკომპონენტულ სისტემაში: $R_2O-CaO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ და $R_2O-CaO-BaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. ამავე დროს, ტექნიკური მომინანქრების სფეროში გამოიყენება როგორც უტყვიო, ისე ტყვიაშემცველი შედგენილობები (ცხრილი 8) [4,147].

ცხრილი 8. მინანქრების შედგენილობები სპილენძისა და მისი შენადნობებისათვის

მინანქრის ნომერი	ოქსიდების შემცველობა, მას. %										
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	CaO	PbO	CuO	CoO	As ₂ O ₃
1	42,5	-	-	16,0	-	-	-	41,5	-	0,8	-
2	30,0	1,8	-	6,9	0,8	-	-	52,0	-	-	8,5
3	44,0	4,0	7,0	13,9	18,1	8,0	5,0	-	-	-	-
4	15,0	15,0	20,0	-	-	-	20,0	30,0	-	-	-
5	22,5	11,9	3,5	9,6	12,7	26,2	8,6	-	5,0	-	-

აღვნიშნავთ იმ გარემოებას, რომ „სპილენძი-მინანქარი“ კომპოზიტების მინისებური შემადგენელის შესახებ ინფორმაცია არც თუ დიდია, ხოლო ზემოთ მოყვანილი სისტემები, მეტადრე მრავალკომპონენტური, სრულად არ არიან შესწავლილი. საბაზო მინანქრის საძიებლად შევირჩიეთ სისტემა Na₂O₃-SrO-BaO-B₂O₃-SiO₂, ხოლო შედგენილობები მოყვანილია თავ 2.4-ში.

რაც შეეხება ამ შედგენილობათა შორის ოპტიმალური უბნის დადგენას, იგი შეიძლება შემდეგი სქემით გამოისახოს: საბაზო მინანქრის (მინანქრების) შედგენილობის დადგენა მისი (მათი) ლიკვიდუსის ტემპერატურის მიხედვით (მეთოდი: სისტემაში არსებული ევტექტიკური წერტილების ჯამი) → საბაზო მინანქრის (მინანქრების) შედგენილობის მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილების განსაზღვრა (მეთოდი „კაჟბად-ჟანგბადიანის ჩონჩხედის ბმულობის ხარისხი“) → ხაზობრივი გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის დადგენა (ადიტიურობის მეთოდი)

2.3. „სპილენძი-მინანქარი“ კომპოზიტის მინისებური საბაზო შემადგენლის პროგნოზირების შესახებ

2.3.1. შედგენილობის პროგნოზირების ფიზიკურ-ქიმიური საშუალებების წინაპირობები

მომინანქრების არეალში გამიზნული მინანქრების ძიება უმრავლეს შემთხვევაში ექსპერიმენტის პრინციპით წარმოებს. თავის მხრივ, ამ შემთხვევაში იზრდება მასალების, ენერგიის ხარჯი, კვლევის ხანგრძლივობა და კვლევისას ჩატარებული შრომა.

გამიზნული მინანქრების თვისებების პროგნოზირების შესახებ ბევრი ინფორმაციაა, რისი თქმაც თვით მინანქრის შედგენილობის პროგნოზირებაზე არ შეიძლება [4, 38, 41]. თუმცა, შეიძლება აღინიშნოს მინის წარმოქმნის სფეროში გამოქვეყნებული ნაშრომები, რომლებშიც მრავალ ფაქტორზეა გამახვილებული ყურადღება [17,22,41,46,98].

გამინების ახსნისათვის ძირითადად ორი მიდგომაა ჩამოყალიბებული: მინისებური მასალის სტრუქტურის შემადგენელი ატომების მდგომარეობა, მოქმედი ბმები და მათი სიმტკიცე, აგრეთვე, მინისებური მასალის დაკრისტალეზისადმი მეტად მცირე მიდრეკილება (ტემპერატურის შემცირების სიჩქარესთან შედარებით). მინაწარმოქმნის ბუნების გაცნობიერებისათვის საჭიროა ამ მიდგომების შეთავსება, რაც კონკრეტული შედგენილობის ნაღნობებიდან ამორფული სხეული მიღების პროგნოზირების საშუალებას მოგვცემს.

ტემპერატურის შემცირებისას კრისტალური ჩანასახების წარმოქმნისა და მათი ზრდის სიჩქარეების თანაფარდობაზეა დამყარებული დაკრისტალეზის არსი, რასთანაც, თავის მხრივ, კავშირშია მინის (მინანქრის) წარმოქმნის კინეტიკური თეორია.

შემოთავაზებულია ამ ფაქტორების განმარტებისათვის მოტანილი შესაბამისი მოდელები და მათი მათემატიკური გამოსახულება [71-74]. მინის წარმოქმნის მიზეზის ახსნა, მასში მოტანილი ორი ენერგეტიკული სიდიდით არის შესაძლებელი. სხვადასხვა სტრუქტურებში (თხევადის მაგვარიდან კრისტალურისათვის დამახასიათებელში) გადასვლის სიჩქარე ამ მოდელში გამოსახულია $-G'/RT$. ამ პროცესში მოლეკულათა დიფუზიით მცირე მანძილებზე ან გადაორიენტაციით წარმოიქმნება ახალი კარგად გამოსახული დაჯგუფებები. ΔG არის აქტივაციის თავისუფალი ენერგია და ჩანასახების წარმოქმნის კინეტიკური ბარიერია, რითაც ჩანასახების წარმოქმნის სიჩქარე განისაზღვრება [71,72].

კრისტალთა ზრდის მათემატიკურ მოდელშიც ($-G''/RT$) ამ პროცესის კინეტიკური ბარიერის გამომსახველი ენერგეტიკული ფაქტორია და მდგომარეობის ცვლილებით გამყოფი ზედაპირებისადმი ატომთა გადაადგილებასთან არის დაკავშირებული. დიდ ენერგეტიკულ ბარიერთა შემთხვევაში სითხის (ნადნობის) დაკრისტალებისადმი მიდრეკილება შემცირებულია. აქედან გამომდინარე მაღალია მინის ნადნობიდან მინის წარმოქმნის ალბათობა.

ამ სიდიდეთა დადგენა, განსაკუთრებით რთული შემადგენლობის კომპოზიციების განხილვისას, არ არის ადვილი. ტერნბალისა და კოენის მიერ გამოთქმული მოსაზრებები მყარდებოდნენ მტკიცებულებებით უმეტესად მარტივი ნივთიერებისას. მათი აზრით, როდესაც დაკრისტალების დროს ახალი ბმები წარმოიქმნება და სტრუქტურა იცვლება, მინის წარმოქმნა უფრო შესაძლებელია. ანუ მოხდა ორი თეორიის (კინეტიკური, სტრუქტურული) მიახლოება [71,72].

შეიძლება დასკვნის გამოტანა, რომ მინის წარმოქმნის უნარი იზრდება ბმის ენერგიასა და დნობის ტემპერატურას შორის სხვაობის გაზრდით. ტერნბალისა და კოენის ფორმულირებით გარკვეული ნივთიერებების ნადნობთა მიდრეკილება გამინებისადმი იზრდება, რაც უფრო მცირეა გარკვეული დონის მოუწესრიგებლობის მისაღწევად აუცილებელი ენერგია [72]. მინაწარმოქმნის სტრუქტურის შესახებ ერთ-ერთ წარმოდგენაში (როუსონის კრიტერიუმი) აღნიშნულია ვალენტური ბმების სიმტკიცესთან ერთად, მათი გაწყვეტისათვის საჭირო თერმული ენერგიის ცოდნის საჭიროება, რაც შეიძლება შემდეგი ფორმულირებით გამოისახოს: დაკრისტალებისას გასაწყვეტი ბმების სიმტკიცეთა ფარდობითი მნიშვნელობები და გაწყვეტისათვის საჭირო ენერგიით განისაზღვრება მინის წარმოქმნა [17].

$Na_2O - SrO - BaO - B_2O_3 - SiO_2$ სისტემაში დნობისა და ვიზუალურად ერთგვაროვან მდგომარეობაში გადასვლის ტემპერატურამდე

ცალკეულ კომპოზიციაში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების შესწავლისა და მათი შედეგების განსჯამდე ქვემოთ კვლევაში გამოყენებული მასალებისა და მეთოდების ძირითადი მონაცემები მოიტანება.

კვლევაში გამოყენებული მეთოდები საყოველთაოდ აღიარებულია და მათგან ამ მეთოდების შერწყმით თუ განსხვავდება. რაც შეეხება მასალებს, კვლევისას ძირითადად სინთეზური წარმომავლობის ნივთიერებები გამოიყენებოდა. გამონაკლისი სისტემაში SiO_2 -ის შემყვანი ბუნებრივი ნედლეულია.

2.3.2. კვლევის თეორიული მეთოდები

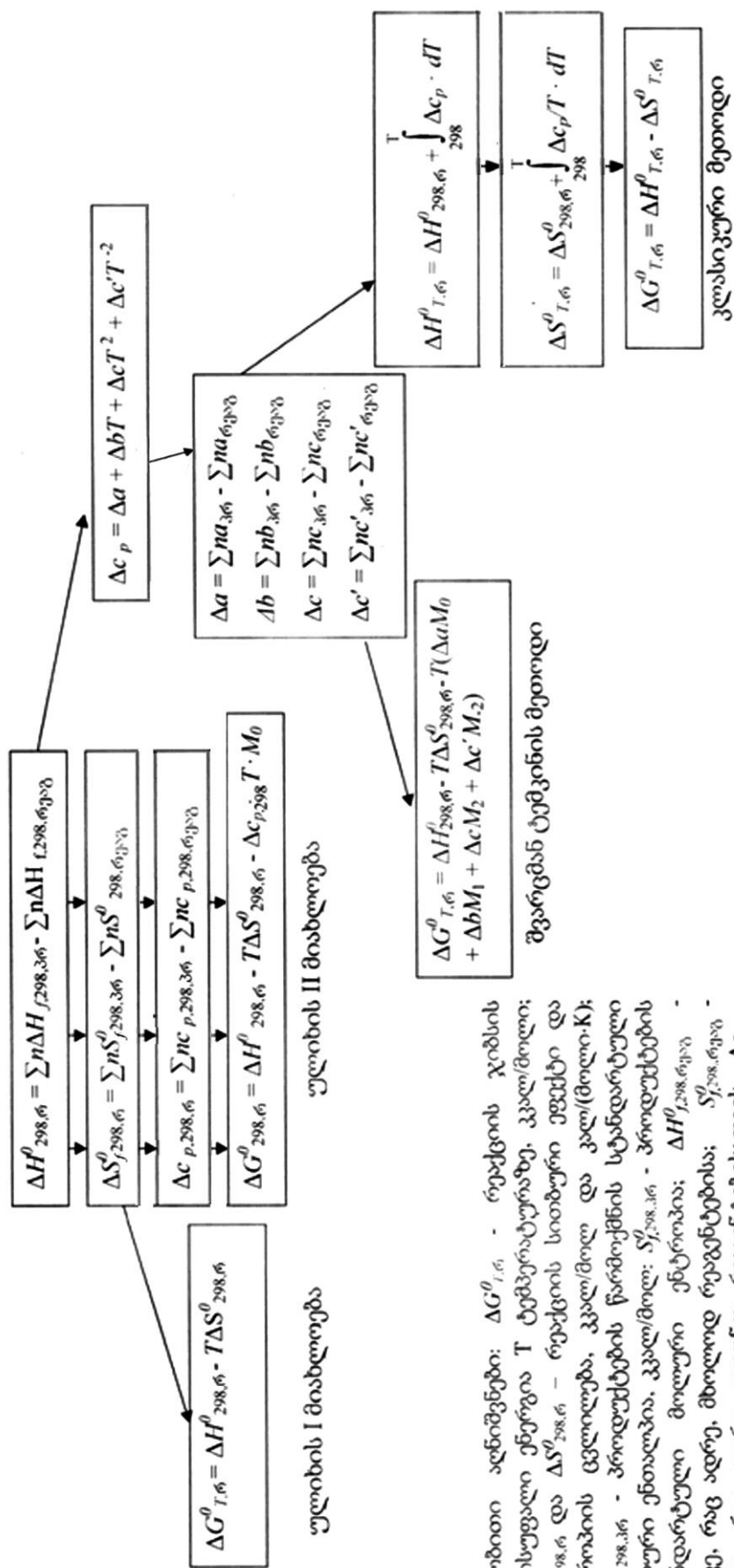
თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების და მათ შედეგად მიღებული პროდუქტების შედგენილობის პროგნოზირება-დადგენისათვის ჯიბსის თავისუფალი ენერგიის მინიმიზაციის მეთოდით ვისარგებლეთ, მისი რეალიზაციის ოთხი საშუალებითა (ნახ. 8) და რეაქციათა თერმოდინამიკური წონასწორობის მუდმივას გაანგარიშების გამოყენებით:

$$\lg K^\circ = -\Delta G_T^\circ / 2.303 \cdot RT. \quad 2-1$$

გამოსახულებაში K° არის პროცესის თერმოდინამიკური წონასწორობის მუდმივა, ΔG_T° – ჯიბსის თავისუფალი ენერგია, R – აირის უნივერსალური მუდმივა, T – ნებისმიერი აბსოლუტური ტემპერატურა დაწყებული 298.15 K-დან.

ფიზიკურ-ქიმიურ პროცესთა თერმოდინამიკურ შეფასებასთან ერთად გამოიყენებოდა სისტემათა მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები და ნორმატულ მინერალებზე გადაანგარიშების პეტროქიმიის პრინციპები [53,75,76,92].

თერმოდინამიკური გადაანგარიშებებისათვის და თერმოდინამიკურად უცნობ ნივთიერებათა პარამეტრების დადგენისათვის, სტუ-ის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის თანამშრომელთა მიერ შემოთავაზებული მეთოდები [46-49, 82-85, 107, 108] გამოიყენებოდა.



ნახ. 8. ჯიშის თავისუფალი ენერგიის მინიმუმის მეთოდის რეალიზაციის სქემები [103, 109]-ის მიხედვით

კვლევისათვის გამოიზნული სისტემის კომპოზიციების დასადგენად მინების თეორიასა და პრაქტიკაში ფართოდ გამოყენებული $[\text{SiO}_4]$ -ის ტეტრაედრების ქიმიური პრინციპებისა და მათი დამუხტვის კლასიფიკაციასა და კაჟბად-ჟანგბადის კარკასის ბმულობის ხარისხის გამომსახველი კოეფიციენტის (f_{Si}) დადგენილი გამოსახულება გამოიყენებოდა:

$$f_{\text{Si}} = Y_{\text{SiO}_2} / (Y_{\text{M}_2\text{O}} + Y_{\text{MO}} + 3Y_{\text{M}_2\text{O}_3} + 2Y_{\text{MO}_2} + 5Y_{\text{M}_2\text{O}_5} + 3Y_{\text{MO}_3}) \quad 2-2$$

სადაც Y არის მინაში შემავალი თითოეული შემადგენელი ოქსიდის მოლური წილი, ხოლო Y -ს ქვედა ინდექსები – ამ ოქსიდთა რაობა [122].

კომპოზიციათა შედგენილობის დასადგენად ქიმიურ ტექნოლოგიაში არსებული და ფართოდ გამოყენებადი მეთოდებით ვსარგებლობდით [8, 123, 141].

2.3.3. კვლევის ექსპერიმენტული მეთოდები

შესასწავლი სისტემის კომპოზიციათა კვლევისათვის ქიმიურ ტექნოლოგიაში ჩვეული საშუალებებითა და მეთოდებით ვსარგებლობდით. კვლევის თანმიმდევრობა ემორჩილებოდა შემდეგ სქემას:

მასალების მომზადება → კომპოზიციების შედგენა → კომპოზიტების მიღება → ნიმუშების მომზადება → კვლევა.

მასალების მომზადებაში შედიოდა ძირითადი ორი პარამეტრის დადგენა – დისპერსიულობისა და სინესტის. დისპერსიულობის დასადგენად საცრული ანალიზი გამოიყენებოდა [142], ხოლო სინესტის – საშრობი კარადა (CHOL). სინესტე განისაზღვრებოდა ორი გრადაციით: აბსოლუტურ სინესტეს, ანუ მშრალი ანაწონის მიმართ სინესტეს, ვსაზღვრავდით შემდეგი განტოლებით:

$$W = [(g_o - g_1) / g_1] \cdot 100\%. \quad 2-3$$

ხოლო ფარდობით (სინესტე ნესტიანი ანაწონის მიმართ) – განტოლებით:

$$W_o = [(g_o - g_1) / g_o] \cdot 100\%. \quad 2-4$$

მათ შორის შემდეგი თანაფარდობაა:

$$W_o = W \cdot 100 / 100 + W \quad \text{და} \quad W = W_o \cdot 100 / 100 - W_o. \quad 2-5$$

სინესტის მაღალი შემცველობისას მასალის თერმულ დამუშავებას მივმართავდით. ამისთვის საშრობი კარადით (CHOL – 3,5.3,5.3,5/3-N3) ვსარგებლობდით.

კომპოზიციაში შემავალ კომპონენტთა რეცეპტის მიხედვით შემავალი მასალების ოდენობის დასადგენად სასწორებს ვიყენებდით. კომპოზიციის ერთგვაროვნების მიღწევისათვის გამოიყენებოდა თეფშისებრი ლაბორატორიული ამრევი ან ფაიფურის დოლისებრი წისქვილი, რომელშიც ასარევი მასალისა და დოლში მოთავსებული ფაიფურის ბირთვების მასათა ფარდობა 1:1 შეადგენდა.

კომპოზიტების ანუ გარკვეულ ტემპერატურაზე თერმული დამუშავების პროდუქტის მიღებისათვის ვსარგებლობდით სხვადასხვა სითბური აგრეგატებით. 1273K-მდე ტემპერატურებისას გამოიყენებოდა ელექტრული ღუმელი CHOL-1,8.2.5.1/11-II2. 1623K-მდე თერმული დამუშავებისათვის სილიტებიანი ღუმელი.

კომპოზიციების ნიმუშები მასისა და ფორმის მიხედვით თავსდებოდნენ სხვადასხვა ტევადობის ცეცხლგამძლე მასალიდან (ფაიფური, კორუნდი) ქოთნებსა ან ნაღრმავებების მქონე ფირფიტებზე. წინასწარ დადგენილი თერმული დამუშავების რეჟიმით გათვალისწინებულ ტემპერატურაზე დამუშავების შედეგად მიღებული პროდუქტი ცივდებოდა ჰაერზე ან თხევადი ფაზის მიღებისას, გადმოისხმებოდა ფოლადის ფირფიტაზე განლაგებულ ყალიბებში მასისათვის გარკვეული ფორმის მისაღებად ან წყალში.

კვლევისათვის გამიზნული ნიმუშების მომზადების თადარიგი დამოკიდებული იყო იმაზე, თუ რის განსაზღვრა იყო განზრახული.

თერმული, რენტგენოფაზური და სპექტროსკოპული კვლევებისათვის ნიმუშის მომზადება შეიცავდა მხოლოდ გარკვეული დისპერსულობის ხარისხამდე დაწვრილმანებას, რასაც ძირითადად აგატის ფოლაში ვახდენდით.

თხევადი პროდუქტის წყალში ჩამოსხმისას მიღებულ მასას ვაშრობდით საშრობ აგრეგატში, ხოლო მინისებრი ნაკეთობების მიღების შემთხვევაში მათ ჩამოსხმისთანავე ვათავსებდით ელექტრულ ღუმელში. გაცივებისას წარმოქმნილი დამაბულობათა მოსახსნელად. მხოლოდ ამისა და ნიმუშის ოთახის ტემპერატურამდე გაცივების შემდეგ, მექანიკურად ვამუშავებდით ამა თუ იმ თვისების განსაზღვრისათვის გარკვეული ზომების მისანიჭებლად. მექანიკური დამუშავებისათვის სხვადასხვა ტიპის სახეხ მოწყობილობას ვიყენებდით.

მინანქრის დანაფარის მისაღებად წყალში გრანულირებული და გამშრალი მინის მასა (ფრიტა) გადაიყვანებოდა სუსპენზიის მდგომარეობაში (შლიკერში) ლაბორატორიული ფაიფურის წისქვილის დახმარებით. დასაფქველი მასისა და მფქვავი ტანების მასის ფარდობა $1:1:3 \div 1:1:5$ შეადგენდა, ხოლო ფრიტის (გრანულირებული მინის) მოცულობა დოლის 35%-ს. 100 მას. ნაწილ ფრიტას ემატებოდა 46-50 მასნაწილი წყალი, თიხა და ბორაკი 1-10, კვარცის ქვიშა 10-30 [7], დაფქვის ხანგრძლივობა 4 სთ-ს არ აღემატებოდა.

თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების ფიზიკურ-ქიმიური კვლევა შეიცავდა დიფერენციალურ-თერმულ, რენტგენოფაზურ და ინფრაწითელ სპექტრომეტრულ ანალიზებს.

დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი ჩატარდა Paulik, Paulik. Erdey-ის დერივატოგრაფზე. მასის კლების (TG), მასის დიფერენციალური ცვლილების (DTG) და დიფერენციალურ-თერმული ანალიზის (DTG) მრუდებით დადგენილი მოვლენების გასარკვევად ცნობარებში მოტანილი ინფორმაციით ვსარგებლობდით [110-112].

რენტგენოფაზური ანალიზი ჩატარდა ზოგადი დანიშნულების დიფრაქტომეტრის DPOH-1,5 გამოყენებით (ანოდი Cu, მონოქრომატორი – გრაფიტი, მთვლელის სიჩქარე $1^\circ/\text{წ}$, დენის ძალა 2mA). დიფრაქტოგრამების

გაშიფრვა და მათში არსებულ ინფორმაციაში გარკვევა არსებული მონაცემებით ხდებოდა [112-118].

ინფრაწითელი სპექტრალური ანალიზი განხორციელდა FTIR-ფურიე გარდაქმნილი ინფრაწითელი სპექტრომეტრით Thermo Nicolet 370 400-4000 cm^{-1} უბანში სპექტრებში მიღებული შთანთქმის ზოლებში გარკვევისათვის ვსარგებლობდით ლიტერატურაში არსებული ინფორმაციით [119,121].

შლიკერის, მინის, მინანქრისა და მომინანქრებული ნაკეთობის თვისებების დასადგენად გამოიყენებოდა ამ მასალათა სფეროში აღიარებული ხელსაწყოები და მეთოდები [7, 11].

- ხაზობრივი გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის (ხგტკ) დასადგენად DKB-4a დილატომეტრი (ნიმუშის სიგრძე – $48 \pm 52\text{მმ}$, დიამეტრი – $1-2\text{მმ}$, გაზურების სიჩქარე – $2 \pm 5^\circ/\text{წთ}$, ტემპერატურული ინტერვალი – $373-1273\text{K}$);

- დაკრისტალებისადმი მიდრეკილების დასადგენად მასური დაკრისტალების მოწყობილობა და მეთოდика;

- დასველებისადმი მიდრეკილების შესასწავლად „დამჯდარი წვეთის“ მოწყობილობა და მეთოდика;

- შლიკერის დაფქვის სიწმინდეს ვადგენდით ლისენკოსა და აზაროვის მეთოდით;

- შეჭიდულობის ხარისხის დასადგენად გამოყენებულ იქნა FOCT 24405-80 სტანდარტში შემოთავაზებული მოწყობილობა და მეთოდика;

- საფარის ქიმიურ მედეგობას ვადგენდით „შემოწმება ლაქით“ მეთოდით;

2.3.4. მასალები

კომპოზიციათა ძირითადი შემადგენლებია: კალცინირებული სოდა (Na_2CO_3), სტრონციუმის კარბონატი (SrCO_3), ბარიუმის კარბონატი (ვიტერიტი, BaCO_3) და ნოვოსელოვის კვარცის ქვიშა.

კალცინირებული სოდის კომპოზიციაში შესაყვანად გამოიყენებოდა კონცერნ SISECAM-ის სს „მინა“-ს ქსნის მინის ტარის ქარხანაში ხმარებული მასალა. თუმცა ადრე ჩატარებული კვლევებისას, მაგალითად, [127] დადგინდა, რომ იგი არცთუ მცირე ოდენობით წყალს შეიცავს. ამით იყო გამოწვეული იგივე საწარმოდან აღებული სოდის კაზმის შეყვანამდე თერმული დამუშავება. მხოლოდ ამის შემდეგ შეიყვანებოდა აღნიშნული მასალა კომპოზიციაში.

SrO და BaO-ს კომპოზიტებში შესაყვანად სტრონციუმისა და ბარიუმის სინთეზური კარბონატები გამოიყენებოდა. მათგან მექანიკურად მიერთებული წყლის მოსაცილებლად მივმართავდით თერმულ დამუშავებას.

კომპოზიტში B_2O_3 -ის შესაყვანად სინთეზური I ხარისხის ბორის მჟავით ვსარგებლობდით (98,5% - H_3BO_3).

რაც შეეხება ნოვოსელოვის კვარცის ქვიშას, მასში SiO_2 -ს შემცველობა არის 98,5%.

თითოეული კომპოზიტის ოქსიდური შემცველობა მას.%-სა და მოლ.%-ში დგინდებოდა შესაბამისი სისტემის ევტექტიკებისა და ამ სისტემაში შემავალ ნაერთთა შერჩევისას ვითვალისწინებდით მათი წარმოქმნისა და დნობის ტემპერატურებს.

2.4. შემოთავაზებული საბაზო მინანქრის დნობისა და მინაწარმოქმნისადმი მიდრეკილების პროგნოზირების შემოწმება

ხუთკომპონენტიანი სისტემის რიგი კომპოზიციების შესწავლისას წინაპირობების სახით დაყენებული იყო რამდენიმე მოთხოვნა (ქვეთავი 2.3.1): ნაღობის დაბალტემპერატურულობა, მისი გადაცივებისას მინამასალის მიღება და მინაზე ტემპერატურული ზემოქმედებისას კრისტალიზაციისადმი მინიმალური მიდრეკილება.

ამ მიზნით შერჩეული იქნა Na_2O - SrO - BaO - B_2O_3 - SiO_2 სისტემაში მყოფი 2 და 3 შემადგენლიანი სისტემების დაბალი ტემპერატურების მქონე

ოქსიდებში მოყვანილი ინვარიანტული წერტილები, ე.წ. „ნედლეული“ (ცხრილი 9). ცხრილ 10-ში წარმოდგენილია მათი სხვადასხვა ოდენობების შერთვით მიღებული ექვს ათეულამდე კომპოზიციიდან ოცდათექვსმეტი. ცხრილებში 11, 12 და 13 მოყვანილია საკვლევ ხუთკომპონენტთან სისტემაში შემავალი პროგნოზირებული კომპოზიციების ოქსიდური შემცველობები მოლურ პროცენტებში, მასურ პროცენტებში და საკვლევ ნაერთთა შედგენილობების საერთო ცხრილი.

ერთ-ერთი წინაპირობის დასაკმაყოფილებლად (მინამასალის მიღება ნადნობის გადაცივებისას) ფაქტორი f_{Si} იქნა გამოყენებული, რომელიც მინაწარმოქმნის თეორიაში ხშირად განიხილება [22]

$$f_{Si} = \frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO} + 3\gamma_{Me_2O_3} + 2\gamma_{MeO_2} + 5\gamma_{Me_2O_3} + 3\gamma_{MeO_3}}, \quad 2-6$$

სადაც: $\gamma_{Me_mO_n}$ - კომპოზიტის შემადგენლობაში მოლურ წილებსა ან პროცენტებში მოყვანილი ოქსიდების ოდენობებია.

საკვლევი ხუთკომპონენტური სისტემის შემთხვევაში ფაქტორი f_{Si} შემდეგი სახით გამოისახება

$$f_{Si} = \frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{Na_2O} + \gamma_{SrO} + \gamma_{BaO} + 3\gamma_{B_2O_3} + 2\gamma_{SiO_2}}, \quad 2-7$$

2-7 გამოსახულება მართებულია მინაწარმოქმნის შეფასებისას ბორის ანჰიდრიდის ერთ მოლურ პროცენტამდე შემცველობის დროს, რაც ბორის ატომის მიერ საკოორდინაციო რიცხვის შეცვლასთანაა დაკავშირებული (მის გარემოცვაში ჟანგბადის ოდენობის მატება). კომპოზიციაში იონური ბმით რომელიმე ოქსიდის გამოჩენამდე ბორის ანჰიდრიდი უმთავრესად სამკოორდინირებულ მდგომარეობაში $[B_{3/2}]$ იმყოფება. ამ ოქსიდთა გავლენით ბორის ანჰიდრიდის ნაწილი ღებულობს ოთხკოორდინირებულ მდგომარეობას $[B_{4/2}]$ და მინისწარმოქმნელი ჩონჩხედის შექმნაში მონაწილეობის უნარს იძენს. მას შეუძლია $[SiO_{4/2}]$ ტეტრაედრების ჩანაცვლება და ამით კონკრეტული კომპოზიცია შეიძლება მინაწარმოქმნელი გახდეს (იმ შემთხვევაში, როდესაც f_{Si} -ს მნიშვნელობა ნაკლებია 0,333-ზე - $[SiO_{4/2}]$ -ს რაოდენობა მინის მიღებისათვის არ არის საკმარისი).

ცხრილი 9. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სისტემის შემადგენელი 2 და 3 კომპონენტის სისტემების დაბალტემპერატურული ინვარიანტული წერტილები [44, 75, 76, 108]

№№	ინვარიანტული წერტილები	დნობის ხასიათი	ოქსიდური შედგენილობა, მას %				ოქსიდური შედგენილობა, მოლ %, ტემპერატურა				
			SiO_2	B_2O_3	$\frac{\text{SrO}}{\text{BaO}}$	Na_2O	SiO_2	B_2O_3	$\frac{\text{SrO}}{\text{BaO}}$	Na_2O	°C/K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{NBS}_2)$	კონგრუ- ენტული	47,73	27,65	- -	24,4	50,00	25,00	- -	25,00	766/ 1039
2	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 (\text{NB})$	კონგრუ- ენტული	-	52,90	- -	47,10	-	50	- -	50	966/ 1239
3	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 (\text{NB}_2)$	-	-	69,20	- -	30,89	-	66,65	- -	33,33	743/ 1016
4	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{NS}_2)$	-	65,94	-	- -	34,04	66,67	-	- -	33,33	874/ 1147
5	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 (\text{NS}_2 + \text{S})$	ეპიტექტიკა	50,60 + 23,3	-	- -	26,10	51,0 + 23,49	-	- -	25,51	793/ 1066
6	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2 (\text{N}_4\text{B}'_2\text{S}_5)$	ინკონგრუ- ენტული	36,38	-	- 18,18	36,38	51,73	+	- 8,11	40,16	1079/ 1352
7	$\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 (\text{B}'\text{B})$	კონგრუ- ენტული	-	31,23	- 68,77	-	-	50,00	- 50,00	-	1095/ 1368

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
8	$BaO \cdot 2B_2O_3(B'B_2)$	–	–	47,59	$\frac{-}{52,41}$	–	–	66,67	$\frac{-}{33,33}$	–	910/ 1183
9	$Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2(NS'_2S_3)$	ინკონგრუ- ენტული	40,15	–	$\frac{46,07}{-}$	13,78	59,05	–	$\frac{33,33}{-}$	16,65	1200/ 1473
10	$SrO \cdot B_2O_3(S'B)$	კონგრუ- ენტული	–	40,19	$\frac{59,81}{-}$	–	–	50,00	$\frac{50,00}{-}$	–	1155/ 1428
11	$SrO \cdot 2B_2O_3(S'B_2)$	–	–	57,33	$\frac{42,67}{-}$	–	–	66,67	$\frac{33,4}{-}$	–	997/ 1270
12	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2(N_4B'_2S_2)$	–	24,58	–	$\frac{-}{62,74}$	12,68	40,00	–	$\frac{-}{40,00}$	20	1324/ 1597
13	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2(S'B'S_2)$	–	31,86	–	$\frac{27,48}{40,66}$	–	50,00	–	$\frac{25,00}{25,00}$	–	1460/ 1733
14	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2(B'_3B_3S_2)$	–	15,23	26,46	$\frac{-}{58,31}$	–	25,00	37,50	$\frac{-}{37,5}$	–	1009/ 1282
15	$SrO \cdot 2BaO \cdot 3SiO_2(S'B_2S_3)$	კონგრუ- ენტული	30,52	–	$\frac{17,55}{51,93}$	–	49,99	–	$\frac{16,67}{-33,34}$	–	1470/ 1743
16	$Na_2O \cdot SiO_2(NS)$	კონგრუ- ენტული	49,21	–	$\frac{-}{-}$	50,79	50	–	$\frac{-}{-}$	50	1089/ 1762

ცხრილი 10. 2 და 3 კომპონენტური სისტემების დაბალტემპერატურული ინვარიანტული წერტილების შერთვით მიღებული კომპოზიციები

№	კომპოზიციები	კომპოზიციების თანაფარდობა		
		კომპოზიციებში შემავალი ინგრედიენტების ოდენობა, მას %		
1	2	3	4	5
1	$4Na_2O \cdot 2BaO \cdot 5SiO_2(1) + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2(2) + SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2(3)$	20(1)	60(2)	20(3)
2	$4Na_2O \cdot 2BaO \cdot 5SiO_2 + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2$	40	20	40
3	$4Na_2O \cdot 2BaO \cdot 5SiO_2 + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot 2B_2O_3$	30	20	50
4	$4Na_2O \cdot 2BaO \cdot 5SiO_2 + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot 2B_2O_3$	40	30	30
5	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2B_2O_3$	30	30	40
6	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2B_2O_3$	40	30	30
7	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 + Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2 + 4Na_2O \cdot 2BaO \cdot 5SiO_2$	30	40	30
8	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 + Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2 + 4Na_2O \cdot 2BaO \cdot 5SiO_2$	20	40	40
9	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot 2B_2O_3$	30	30	40
10	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot 2B_2O_3$	40	40	20
11	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2B_2O_3 + SrO \cdot B_2O_3$	60	20	20
12	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot 2B_2O_3 + Na_2O \cdot 2SiO_2$	40	30	30
13	$Na_2O \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot B_2O_3 + BaO \cdot B_2O_3 + SrO \cdot B_2O_3$	70	10	10
14	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2B_2O_3$	40	30	30
15	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2B_2O_3$	50	30	20
16	$SrO \cdot 2BaO \cdot 3SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2B_2O_3$	40	30	30
17	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot 2B_2O_3 + BaO \cdot 2B_2O_3$	60	20	20
18	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot B_2O_3 + BaO \cdot 2B_2O_3$	60	20	20
19	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot B_2O_3 + BaO \cdot B_2O_3$	60	10	30
20	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot 2B_2O_3$	60	20	20
21	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	60	30	10

1	2	3	4	5
22	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	50	40	10
23	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot 2B_2O_3$	30	30	40
24	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot 2B_2O_3$	40	40	20
25	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	50	25	25
26	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	70	20	10
27	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	30	60	10
28	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	50	40	10
29	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	40	50	10
30	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	45	45	10
31	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2$	30	20	50
32	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2$	35	20	45
33	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot 2B_2O_3$	60	20	20
34	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot B_2O_3$	60	20	20
35	$Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + BaO \cdot B_2O_3$	20	40	40
36	$Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + BaO \cdot 2B_2O_3$	20	40	40

მოდულიკატორი ოქსიდების ბორის კოორდინაციულ წყობაზე გავლენის დადგენის საშუალებას გან-ფუ-სის გამოსახულება იძლევა [122]:

$$\Psi = \frac{(Na_2O + K_2O + BaO) + 0, 7(CaO + SrO + CdO + PbO) + 0, 3(Li_2O + MgO + ZnO) - Al_2O_3}{B_2O_3}, \quad 2-8$$

R_2O , RO და R_2O_3 - კომპოზიტში მოლურ წილებში ან პროცენტებში გამოსახული ოქსიდების შემცველობაა.

გამოსახულებაში ნაჩვენებია სხვადასხვა მოდიფიკატორის გავლენა ბორის კოორდინაციულ წყობაზე, აქტიურობის მიხედვით მოდიფიკატორები შესაბამისი კოეფიციენტებით (1; 0,7; 0,3) სამ ჯგუფად არიან დაყოფილები. საკვლევი სისტემის შემთხვევაში

$$\Psi = \frac{(Na_2O + BaO) + 0, 7SrO}{B_2O_3}, \quad 2-9$$

ცხრილი 11. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სისტემის პროგნოზირებული კომპოზიციების ოქსიდების შემცველობები, მოლური %

№	კომპოზიციები	კომპოზიციების შედგენილობა მოლ %-ში				
		Na_2O	SrO	BaO	B_2O_3	SiO_2
1	2	3	4	5	6	7
1	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2 + 3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	10,56	4,77	27,40	20,50	36,77
2	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2 + 3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	18,51	8,37	14,35	14,23	44,53
3	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2 + 3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	11,37	32,00	7,21	31,49	17,94
4	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2 + 3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}$	18,64	9,81	12,82	28,67	30,06
5	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	22,93	6,17	12,24	30,84	27,83
6	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	19,78	8,52	14,78	23,93	33,03
7	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{Si}_2\text{O}_2$	29,16	12,53	2,50	21,00	34,81
8	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{Si}_2\text{O}_2$	29,85	12,56	3,35	14,03	40,21
9	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	13,47	6,50	17,69	22,37	39,96
10	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	16,91	8,25	13,56	10,63	50,64
11	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	22,68	6,36	12,08	28,08	30,84
12	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	21,53	9,05	7,65	18,11	43,65
13	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	28,05	3,82	2,97	11,81	53,35
14	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	22,98	7,77	7,76	21,83	39,66
15	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	19,97	10,03	10,03	15,03	44,95
16	$\text{SrO} \cdot 2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	23,28	5,03	10,05	22,12	39,51

17	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot 2B_2O_3 + BaO \cdot 2B_2O_3$	17,52	5,70	4,73	20,90	51,15
1	2	3	4	5	6	7
18	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot B_2O_3 + BaO \cdot 2B_2O_3$	17,71	8,10	4,79	17,68	51,73
19	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot B_2O_3 + BaO \cdot B_2O_3$	18,37	4,20	9,77	14,00	53,65
20	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot 2B_2O_3$	22,89	6,21	11,80	12,43	46,67
21	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	17,92	4,09	8,09	12,18	57,72
22	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	15,64	4,29	11,30	15,57	53,20
23	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot 2B_2O_3$	13,47	5,50	17,69	22,37	39,96
24	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot 2B_2O_3$	17,65	8,52	14,01	4,53	52,30
25	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	11,37	11,94	15,75	27,70	33,24
26	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	9,52	5,00	23,06	28,05	34,38
27	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	23,40	4,10	8,10	12,20	52,19
28	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	17,15	4,50	14,85	19,34	44,15
28	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	20,44	4,29	11,27	15,61	48,39
30	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	18,83	4,40	13,03	17,43	46,31
31	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2$	20,43	5,91	11,57	5,65	56,44
32	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2$	18,80	7,06	12,84	5,78	55,58
33	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot 2B_2O_3$	20,25	6,20	11,79	12,42	49,33
34	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot B_2O_3$	20,50	8,80	11,94	8,81	49,94
35	$Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + BaO \cdot B_2O_3$	15,15	6,91	13,94	13,94	50,06
36	$Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + BaO \cdot 2B_2O_3$	14,56	6,64	10,22	20,44	48,14

ცხრილი 12. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სისტემის პროგნოზირებული კომპოზიციების ოქსიდების შემცველობები, მასური %

№	კომპოზიციები	კომპოზიციების შედგენილობა მას %-ში ოქსიდური				
		Na_2O	SrO	BaO	B_2O_3	SiO_2
1	2	3	4	5	6	7
1	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2 + 3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	7,28	5,50	46,75	15,88	24,59
2	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2 + 3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	14,56	11,00	27,92	12,57	33,95
3	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2 + 3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	10,91	21,34	17,11	33,95	16,69
4	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2 + 3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}$	14,55	12,80	24,76	25,14	22,75
5	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	18,32	8,24	24,20	27,68	21,56
6	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	15,24	11,0	28,26	20,76	24,74
7	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{Si}_2\text{O}_2$	25,66	18,43	5,45	20,76	29,70
8	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{Si}_2\text{O}_2$	26,22	18,43	7,27	13,84	34,24
9	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	10,21	8,24	33,16	19,04	29,35
10	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	13,62	10,99	26,74	9,52	39,13
11	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	18,16	8,53	24,00	25,31	24,00
12	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	18,21	12,80	16,00	17,20	35,79
13	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	26,27	5,98	6,88	12,43	48,44
14	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	19,45	10,99	16,26	20,76	32,54
15	$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	16,37	13,74	20,33	13,84	35,72

1	2	3	4	5	6	7
16	$SrO \cdot 2BaO \cdot 3SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2B_2O_3$	19,45	7,02	20,77	20,76	32,00
17	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot 2B_2O_3 + BaO \cdot 2B_2O_3$	15,66	8,53	10,48	20,99	44,34
18	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot B_2O_3 + BaO \cdot 2B_2O_3$	15,66	11,96	10,48	17,56	44,34
19	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot B_2O_3 + BaO \cdot B_2O_3$	15,66	5,98	20,61	13,41	44,34
20	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot 2B_2O_3$	18,81	8,53	24,00	11,47	37,19
21	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	15,66	5,98	17,49	11,96	48,91
22	$[(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	13,05	5,98	23,32	14,60	43,04
23	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot 2B_2O_3$	10,21	8,24	33,16	19,04	29,35
24	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot 2B_2O_3$	13,62	10,99	26,74	9,52	39,12
25	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	8,51	14,95	29,16	23,28	24,11
26	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	6,81	5,98	40,82	22,54	23,85
27	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	20,42	5,98	17,49	11,96	44,15
28	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	13,62	5,98	29,16	17,25	34,00
29	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	17,02	5,98	23,32	14,60	39,07
30	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2 + SrO \cdot B_2O_3$	15,32	5,98	26,24	15,93	36,53
31	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2$	17,02	8,24	23,86	5,29	45,59
32	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 + 3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot 2SiO_2$	15,32	9,62	25,89	5,29	43,88
33	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot 2B_2O_3$	16,66	8,53	24,00	11,47	39,34
34	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + SrO \cdot B_2O_3$	16,66	11,96	24,00	8,04	39,34
35	$Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + BaO \cdot B_2O_3$	12,08	9,21	27,51	12,49	38,71
36	$Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2 + [(Na_2O \cdot 2SiO_2) + SiO_2] + BaO \cdot 2B_2O_3$	12,08	9,21	20,06	19,04	38,71

**ცხრილი 13. Na₂O-SrO-BaO-B₂O₃-SiO₂ სისტემაში შემავალი პროგნოზირებული
კომპოზიციების შედგენილობები**

№	კომპოზიცია	კომპონენტების თანაფარდობა, მას %			კომპოზიციის ოქსიდური შედგენილობა, მას %				
					კომპოზიციის ოქსიდური შედგენილობა, მოლ %				
					Na ₂ O	SrO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.5	$S'B'S_2 + NB'_2S_2 + NB_2$	30	30	40	18,32	8,24	24,20	27,68	21,56
					22,93	6,17	12,24	30,84	27,56
3.6	$S'B'S_2 + NB_2S_2 + NB_2$	40	30	30	15,24	11,00	28,26	20,76	24,74
					19,78	8,52	14,78	23,93	33,03
3.9	$S'B'S_2 + NS_2 + B'B_2$	30	30	40	10,81	8,24	33,16	19,04	29,35
					13,47	6,50	17,69	22,37	39,96
3.10	$S'B'S_2 + NS_2 + B'B_2$	40	40	20	13,62	10,99	26,74	9,52	39,13
					16,91	8,25	13,56	10,63	50,64
3.11	$NB'_2S_2 + NB_2 + S'B$	60	20	20	18,16	8,53	24,00	25,31	24,00
					22,68	6,36	12,08	28,08	30,84
3.12	$NB'_2S_2 + S'B_2 + NS_2$	40	30	30	18,21	12,80	16,00	17,20	35,79
					21,53	9,05	7,65	18,11	43,65
3.14	$S'B'S_2 + NS_2 + NB_2$	40	30	30	19,45	10,99	16,26	20,76	32,54
					22,98	7,77	7,76	21,83	39,60
3.15	$S'B'S_2 + NS_2 + NB_2$	50	30	20	16,37	13,74	20,33	13,84	38,54
					19,97	10,03	10,03	15,03	44,95
3.17	$(NS_2 + S) + S'B_2 + B'B_2$	60	20	20	15,66	8,53	10,48	20,99	44,34
					17,52	5,70	4,73	20,90	51,15
3.18	$(NS_2 + S) + S'B + B'B_2$	60	20	20	15,66	11,96	10,48	17,56	44,34
					17,71	8,10	4,79	17,68	51,73
3.19	$(NS_2 + S) + S'B + B'B$	60	10	30	15,66	5,98	20,61	13,41	44,34
					18,37	4,20	9,77	14,00	53,65
3.20	$NB'_2S_2 + NS_2 + S'B_2$	60	20	20	18,81	8,53	24,00	11,47	37,19
					22,89	6,21	11,80	12,43	46,67
3.21	$(NS_2 + S) + B'_3B_3S_2 + SrB$	60	30	10	15,66	5,98	17,49	11,96	48,91
					17,92	4,09	8,09	12,18	57,72
3.22	$(NS_2 + S) + B'_3B_3S_2 + SrB$	50	40	10	13,05	5,98	23,32	14,60	43,04
					15,64	4,29	11,30	15,57	53,20
3.23	$S'B'S_2 + NS_2 + B'B_2$	30	30	40	10,21	8,24	33,16	19,04	29,35
					13,47	6,50	17,69	22,37	39,96
3.24	$S'B'S_2 + NS_2 + B'B_2$	40	40	20	13,62	10,99	26,74	9,52	39,12
					17,65	8,52	14,01	7,53	52,30
3.25	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B_2$	50	25	25	8,51	14,95	15,75	27,70	33,24
					11,37	11,94	40,82	22,54	23,85
3.26	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B_2$	70	20	10	6,81	5,98	40,82	22,54	23,85
					9,52	5,00	23,06	28,05	34,38
3.27	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B_2$	30	60	10	20,42	5,98	17,49	11,96	44,15
					23,40	4,10	8,10	12,20	52,19
3.28	$B'_3B_3S_2 + NS + S'B$	50	40	10	13,62	5,98	29,16	17,25	34,00
					17,15	4,50	14,85	19,34	44,15
3.29	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B_2$	40	50	10	17,02	5,98	23,32	14,60	39,07
					20,44	4,29	11,27	15,61	48,39

კ.30	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B$	45	45	10	15,32	5,98	26,24	15,93	36,53
					18,83	4,40	13,03	17,43	46,31
კ.31	$S'B'S_2 + B'_3B_3S_2 + NS_2$	30	20	50	17,02	8,24	23,86	5,29	45,59
					20,43	5,91	11,57	5,65	56,44
კ.32	$S'B'S_2 + B'_3B_3S_2 + NS_2$	35	20	45	15,32	9,62	25,89	5,29	43,88
					18,80	7,06	12,84	5,78	55,58
კ.33	$NB'_2S_2 + (NS_2 + S) + S'B_2$	60	20	20	16,66	8,53	24,00	11,47	39,34
					20,26	6,20	11,79	12,42	49,33
კ.34	$NB'_2S_2 + (NS_2 + S) + S'B_2$	60	20	20	16,66	11,96	24,00	8,04	39,34
					20,50	8,80	11,94	8,82	49,94

შენიშვნა: N – Na₂O, B – B₂O₃, S – SiO₂, B' – BaO, S' – SrO.

ეს გამოსახულებები მინის (მინანქრის) ზოგი თვისების გაანგარიშებით დადგენისათვის გამოიყენება [22, 122]. ჩვენ შემთხვევაში მათი საშუალებით შედგენილობის გამინებისადმი მისწრაფება დგინდება. ბორს აქვს გამინებისათვის საკმაო ჩონჩხედის (ბოროკაჟბადჟანგბადური) შექმნის უნარი და თავისი წვლილი შეაქვს მინამასალის ფორმირებაში. ყოველ კომპოზიციაში დასადგენია ამ ტეტრაედრების რაოდენობა, რისთვისაც შესაძლებელია 2-9 გამოსახულებით Ψ -ს გაანგარიშება და მის მნიშვნელობასა და ოთხკოორდინირებული ბორის ტეტრაედრებს შორის დამოკიდებულების ჩამოყალიბების შედეგად, კომპოზიტში ბორის სტრუქტურულ მოწყობაზე ჟანგბადის „მიმწოდებლების“ (ჩვენ შემთხვევაში R₂O, RO) გავლენის გარკვევა.

ჩვენ დავუშვით Ψ ფაქტორის ≥ 3 -ზე მნიშვნელობისას ბორის ანჰიდრიდის ტეტრაედრულ მდგომარეობაში მთლიანი გადასვლა (თუმცა ეს ნაკლებად შესაძლებლად მიიჩნევა უარყოფითი მუხტის დასაშვებზე მეტი კონცენტრაციის გამო, რასაც B₂O₃-ის იონიზაციის ხარისხის შემცირება იწვევს [97]). ეს დაშვება შემჩნეული 2 თავისებურების გამოა: $\Psi \geq 3$ მნიშვნელობებია ბორის ანჰიდრიდის სიმცირისა და f_{Si} ფაქტორის მაღალი მნიშვნელობებისას, რაც გამინებისათვის საკმაო კაჟბადჟანგბადის ჩონჩხედის შექმნას მიგვანიშნებს. მაგალითად, ბორის ანჰიდრიდის 5-6 მოლური პროცენტის შემცველობისას, კომპოზიციებში №31 და 32 f_{Si} ფაქტორის მნიშვნელობები 0,336 და 0,333-ია. $\Psi \geq 2$ - < 3 სიდიდეებისას

დავუშვით კომპოზიციაში მთლიანი ოდენობის 75 პროცენტის მონაწილეობა კაჟბადჟანგბადურ ჩონჩხედში, ხოლო 30% <2-ზე მნიშვნელობებისას. გათვლების შედეგები ცხრილ 14-ში არის მოწოდებული. მონაცემები f_{Si} -სა და Ψ -ზე 2-7 და 2-9 გამოსა-ხულებებით არიან გაანგარიშებული, ხოლო $f_{Si,B}$ – 2-10-ით.

$$f_{Si,B} = \frac{\gamma_{SiO_2} + \gamma_{B_2O_3}^*}{\gamma_{Na_2O} + \gamma_{SrO} + \gamma_{BaO} + 3\gamma_{Ba_2O_3} + 2\gamma_{SiO_2}}, \quad 2-10$$

სადაც, $\gamma_{B_2O_3}$ - ბორის ოქსიდის მთელი ოდენობა, $\gamma_{B_2O_3}^*$ - $[SiO_{4/2}]$ ტეტრაედრებით შექმნილ ჩონჩხედში ამ ოქსიდის ოდენობა.

ცხრილ 14-ში მოყვანილი მონაცემების მიხედვით ($f_{Si,B}$ -ის სიდიდეები) შესაძლებელია კომპოზიციათა 2 ჯგუფად დაყოფა. ერთი ჯგუფი თეორიულად დასაბუთებული მინაწარმოქმნით, ხოლო მეორე - მინის მიღების სავარაუდო შესაძლებლობით (ცხრილი 16).

ცხრილი 14. Ψ_B -ს ჩონჩხედშემქმნელი B_2O_3 -ის ოდენობების, f_{Si} - და $f_{Si,B}$ -ის მნიშვნელობები

კომპ №	Ψ_B	კარკასწარმოქმნელი B_2O_3 -ის ოდენობა, მოლ.წილი	f_{Si} და $f_{Si,B}$		კომპ №	Ψ_B	კარკასწარმოქმნელი B_2O_3 -ის ოდენობა, მოლ.წილი	f_{Si} და $f_{Si,B}$	
			f_{Si}	$f_{Si,B}$				f_{Si}	$f_{Si,B}$
5	1,3	0,1542	0,147	0,228	22	1,9	0,0779	0,289	0,331
6	1,5	0,1418	0,183	0,261	23	1,6	0,1119	0,216	0,277
9	1,6	0,1119	0,216	0,305	24	4,0	0,0952	0,312	0,369
10	3,4	0,1063	0,295	0,356	25	1,3	0,1385	0,176	0,250
11	1,4	0,1404	0,165	0,240	26	1,3	0,1403	0,180	0,254
12	2,0	0,1358	0,243	0,318	27	3,4	0,1220	0,301	0,371
14	1,7	0,1092	0,223	0,282	28	1,8	0,0967	0,241	0,294
15	2,5	0,1127	0,257	0,321	29	2,6	0,1171	0,269	0,335
17	1,3	0,1045	0,265	0,319	30	2,0	0,1307	0,256	0,328
18	1,6	0,0884	0,276	0,324	31	6,4	0,0568	0,336	0,371
19	2,2	0,1050	0,295	0,353	32	6,3	0,0578	0,333	0,367
20	3,1	0,1243	0,272	0,345	33	2,9	0,1242	0,249	0,320
21	2,4	0,0919	0,317	0,367	34	4,4	0,0881	0,298	0,351

ცხრილი 15. კომპონენტთა და უმცირესი ევტექტიკების ტემპერატურები

ოქსიდები	დნობის ტემპერატურა, K/°C	სისტემები	უმდაბლესი ევტექტიკების ტემპერატურა, K/°C	სისტემები	უმდაბლესი ევტექტიკების ტემპერატურა, K/°C
Na_2O	1023/750	$Na_2O \cdot B_2O_3$	995/722	$SrO \cdot SiO_2$	1631/1358
SrO	2938/2665	$Na_2O \cdot SiO_2$	1066/793	$BaO \cdot SiO_2$	1647/1374
BaO	2286/2013	$SrO \cdot B_2O_3$	1245/972	$BaO \cdot B_2O_3$	1132/859
B_2O_3	723/450	გამოყენებულია [51,53]-ში მოტანილი ინფორმაცია			
SiO_2	1996/1723				

ცხრილი 16. თეორიულად მინისებური მდგომარეობის შექმნისადმი მიდრეკილების მქონე შედგენილობები

კომპ. №	$f_{Si,B}$	ოქსიდური შედგენილობა, მას%/მოლ%				
		Na_2O	SrO	BaO	B_2O_3	SiO_2
1	2	3	4	5	6	7
10	0,356	$\frac{13,62}{16,91}$	$\frac{10,99}{8,25}$	$\frac{26,74}{13,56}$	$\frac{9,52}{10,63}$	$\frac{39,13}{50,65}$
19	0,353	$\frac{15,66}{18,37}$	$\frac{5,98}{4,20}$	$\frac{20,61}{9,77}$	$\frac{13,41}{14,00}$	$\frac{44,34}{53,66}$
20	0,345	$\frac{18,81}{22,89}$	$\frac{8,53}{6,21}$	$\frac{24,00}{11,80}$	$\frac{11,47}{12,43}$	$\frac{37,19}{46,67}$
21	0,367	$\frac{15,66}{17,92}$	$\frac{5,98}{4,09}$	$\frac{17,49}{8,09}$	$\frac{11,96}{12,18}$	$\frac{48,91}{57,72}$
24	0,357	$\frac{13,62}{17,65}$	$\frac{10,99}{8,52}$	$\frac{26,74}{14,01}$	$\frac{9,52}{7,53}$	$\frac{39,12}{52,29}$
27	0,371	$\frac{20,42}{23,40}$	$\frac{5,98}{4,10}$	$\frac{17,49}{8,10}$	$\frac{11,96}{12,20}$	$\frac{44,15}{52,20}$
29	0,335	$\frac{17,02}{20,44}$	$\frac{5,98}{4,29}$	$\frac{23,32}{11,27}$	$\frac{14,60}{15,61}$	$\frac{39,07}{48,39}$
31	0,371	$\frac{17,02}{20,43}$	$\frac{8,24}{5,91}$	$\frac{23,86}{11,57}$	$\frac{5,29}{5,65}$	$\frac{45,59}{56,44}$
32	3,367	$\frac{15,32}{18,80}$	$\frac{9,62}{7,02}$	$\frac{25,89}{12,84}$	$\frac{5,29}{5,78}$	$\frac{43,88}{55,42}$
34	0,351	$\frac{16,66}{20,50}$	$\frac{11,96}{8,80}$	$\frac{24,00}{11,94}$	$\frac{8,04}{8,81}$	$\frac{39,34}{49,95}$

ადვილდნობადობის წინაპირობა ინვარიანტული წერტილების შერჩევისას იქნა მიღებული მხედველობაში. ამასთან ერთად გამოყენებული

იყო ყველაზე დაბალტემპერატურული ევტექტიკის განსაზღვრის საშუალება [123]:

$$T_{\min} = T_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1-2/n}, \quad 2-11$$

სადაც T_1 და T_2 ჩვენ შემთხვევაში ხუთკომპონენტიან სისტემაში მყოფი სისტემების შემადგენლებიდან ყველაზე დაბალდნობადის და ორმაგი ევტექტიკის უმცირესი ტემპერატურებია (ცხრილი 15), n - შემადგენლების რიცხვი საკვ-ლევ სისტემაში ($n = 5$).

ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით დადგენილია ზემოხსენებული ტემპერატურები. კომპოზიცია №5 და №9-ში $T_{\min} = 1204\text{K}$ -ს, ხოლო ყველა დანარჩენში $T_{\min} = 1354\text{K}$ -ს [66, 75].

ქვემოთ მოყვანილია თეორიულად ნავარაუდები მინისებური მდგომარეობის მიღებისადმი მიდრეკილების მქონე კომპოზიციების შემადგენელი ოქსიდების შემცველობების ინტერვალები (მასური %): Na_2O 13-21; SrO 5-12; BaO 11-27; B_2O_3 5-16; SiO_2 37-49. შესაძლო მინაწარმოქმნელი კომპოზიციებისათვის ეს ინტერვალებია (მასური %): Na_2O 10-21; SrO 5-13; BaO 10-34; B_2O_3 8-21; SiO_2 29-45.

ამრიგად, შეიძლება ითქვას, რომ ნავარაუდევ კომპოზიციებში Na_2O , SrO , BaO და B_2O_3 -ის სხვადასხვა თანაფარდობისას SiO_2 -ის ოდენობა 50 მასურ პროცენტს არ უნდა აღემატებოდეს.

2.4.1. პროგნოზირებული კომპოზიციების ექსპერიმენტალური შემოწმება დნობადობასა და მინაწარმოქმნისადმი მიდრეკილებაზე

ექსპერიმენტული შემოწმებისათვის შერჩეული იქნა ცხრილ 16-ში მოყვანილი მინისებური მდგომარეობის შექმნისადმი თეორიული მიდრეკილების მქონე ხუთი (№№10, 21, 27, 32 და 34) და მათთან ერთად ორი სავარაუდოდ მინაწარმოქმნელი (№№9 და 30) შედგენილობა. მათი შერჩევისას $f_{\text{Si,B}}$ ფაქტორთან ერთად მოხდა ისეთი მაჩვენებლების შეფასებაც, როგორებიცაა: $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{BaO})$; $\text{Na}_2\text{O} / (\text{SrO} + \text{BaO})$; BaO / SrO ; $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$, და $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ (ცხრილი 17).

ცხრილი 17. რიგი კომპოზიციის მახასიათებლები

№№	შედგენილობა, მოლ. %					მახასიათებლები				
	Na ₂ O	SrO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	$\frac{Na_2O}{RO}$	$\frac{BaO}{SrO}$	ΣSF	$\frac{\Sigma SF}{Na_2O + RO}$	$\frac{SiO_2}{B_2O_3}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10	16,91	8,25	13,56	10,63	50,65	0,77	1,64	61,27	1,60	4,76
19	18,37	4,20	9,77	14,00	53,66	1,31	2,33	64,15	1,98	3,83
20	22,89	6,21	11,80	12,43	46,67	1,27	1,90	59,10	1,44	3,75
21	17,92	4,09	8,09	12,18	57,72	1,47	1,98	66,91	2,22	4,74
24	17,65	8,52	14,01	7,53	52,29	0,78	1,64	59,83	1,45	6,95
27	23,40	4,10	8,10	12,20	52,20	1,92	1,98	64,39	1,81	4,28
29	20,44	4,29	11,27	15,61	48,39	1,31	2,63	60,10	1,67	3,10
31	20,43	5,91	11,57	5,65	56,44	1,17	1,96	62,09	1,64	9,999
32	18,90	7,06	12,84	5,78	55,42	0,94	1,82	61,36	1,59	9,62
34	20,50	8,80	11,94	8,81	49,95	0,99	1,36	58,75	1,42	5,67
9	13,47	6,50	17,69	22,38	39,96	0,56	2,72	62,34	1,65	1,79
12	21,53	9,05	7,65	18,11	43,66	1,29	0,84	61,76	1,61	2,41
15	19,97	10,03	10,04	15,03	44,93	1,00	1,0	59,98	1,50	2,99
17	17,52	5,70	4,73	20,90	51,15	1,67	0,78	72,05	2,58	2,44
18	17,71	8,10	4,79	17,68	51,72	1,37	0,59	69,41	2,26	2,93
30	18,83	4,40	13,03	17,43	46,31	1,08	2,96	63,74	1,74	2,65
33	20,50	8,80	11,94	8,81	49,95	0,99	1,36	58,75	1,42	5,67

კომპოზიცია №27-ში ნატრიუმის ოქსიდის მაქსიმალური რაოდენობაა. მასში $Na_2O/(SrO+BaO)$ -ს მაქსიმალური მნიშვნელობა, BaO/SrO -ს, $SiO_2+B_2O_3$ -ს და $(SiO_2+B_2O_3)/(Na_2O+SrO+BaO)$ -ს მნიშვნელოვანი სიდიდეები არის. სავარაუდოდ №№27, 29, 31 კომპოზიციებში ტემპერატურული ზემოქმედებისას მიმდინარე პროცესები მსგავსი უნდა იყოს.

ასევე მსგავსი პროცესები უნდა ვითარდებოდეს №10, 24 კომპოზიციებში, რომლებშიც ნატრიუმის ოქსიდის მინიმალური და ბარიუმის ოქსიდის თითქმის უმაღლესი ოდენობებია. კომპოზიცია №34-ს მინიმალური (SiO_2+BaO) -ის მაჩვენებელი აქვს, ხოლო კომპოზიცია №32-ს ბორის ოქსიდის უმცირეს მნიშვნელობასთან მიახლოებული. მასშივე აღინიშნება სტრონციუმისა და ბარიუმის ოქსიდების უმაღლესი მნიშვნელობები. №21 კომპოზიციის შედგენილობაში ამ ოქსიდთა უმცირესი შემცველობაა.

**ცხრილი 18. ექსპერიმენტული შემოწმებისათვის შერჩეული კომპოზიციების
კაზმების ანგარიში, მასური %**

ნედლეული	9	10	21	27	30	32	34
Na_2CO_3 (1,71)	18,383	23,290	26,778	34,918	26,197	26,197	28,488
შემცველობა (99,8%)	18,420	23,337	26,832	34,990	26,249	26,249	28,545
აქროლვაზე დანაკ (3 %)	18,97	24,04	27,64	36,04	27,04	27,04	29,40
$SrCO_3$ (1,42)	11,630	15,606	8,492	8,492	8,492	13,660	16,983
შემცველობა (99,0%)	11,747	15,764	8,577	8,577	8,577	13,798	17,155
აქროლვაზე დანაკ (0 %)	11,75	15,76	8,58	8,58	8,58	13,80	17,16
$BaCO_3$ (1,29)	42,518	34,495	22,562	22,562	33,850	33,398	30,960
% შემცველობა (99,0%)	42,947	34,843	22,790	22,790	34,192	33,735	31,273
აქროლვაზე დანაკ (0 %)	42,95	34,84	22,79	22,79	34,19	33,74	31,27
H_3BO_3 (1,78)	33,695	16,946	21,289	21,289	28,355	9,416	14,311
შემცველობა (98,5%)	34,208	17,204	21,613	21,613	28,787	9,560	14,529
აქროლვაზე დანაკ (11 %)	37,97	19,10	23,99	23,99	31,95	10,61	16,13
SiO_2 (1,0)	29,170	39,130	48,910	44,150	36,530	43,880	39,340
შემცველობა (99,1%)	29,435	39,485	49,354	44,551	36,862	44,279	39,697
აქროლვაზე დანაკ (0 %)	29,43	39,49	49,35	44,55	36,86	44,28	39,70

ცხრილი 19. სასრული პროდუქტების ოქსიდური შედგენილობები, მასური %

ოქსიდი	9	10	21	27	30	32	34
Na_2O	10,75	13,62	15,66	20,42	15,32	15,32	16,66
SrO	8,19	10,99	5,98	5,98	5,98	9,62	11,96
BaO	32,96	26,74	17,49	17,49	26,24	25,89	24,00
B_2O_3	18,93	9,52	11,96	11,96	15,93	5,29	8,04
SiO_2	29,17	39,13	48,91	44,15	36,53	43,88	39,34

ცხრილებში №№18,19 მოყვანილია ექსპერიმენტული შემოწმებისათვის შერჩეული პროგნოზირებული კომპოზიციების კაზმებისა და სასრული პროდუქტების (მინანქრების) ქიმიური შედგენილობები. კაზმების ანგარიშისას გათვალისწინებულია კაზმურ მასალებში სუფთა ნივთიერებების პროცენტული შედგენილობები და ნატრიუმის ოქსიდისა და ბორის ანჰიდრიდის თერმული დამუშავებისას აქროლვაზე სავარაუდო დანაკარგები.

ექსპერიმენტული შემოწმება 298-1573K ტემპერატურულ ინტერვალში მიმდინარეობდა 180 წუთის განმავლობაში, 1573K-ზე ერთსაათიანი დაყოვნებით. ნაღობი ბუნებრივად ცივდებოდა მინის (მინანქრის) სახარშ

ტემპერატურამდე კორუნდის ქოთნებთან ერთად. ვიზუალურად, ექსპერიმენტული შემოწმების ამ ეტაპზე მიღებული სასრული პროდუქტი ერთგვაროვანი მინის მასაა. თუმცა ზოგ შედგენილობაში მცირე ოდენობის (4-მდე), 0,1 მილიმეტრიანი აირადი ჩანარებია. ყველა ნიმუშს ახასიათებს გამოხატული ზედაპირული სიკრიალე.

ამგვარად, ზემოხსენებულიდან გამომდინარე შეიძლება დასკვნის გამოტანა, რომ სავარაუდო გამინების პროცესთა წინასწარი განსაზღვრამართვა „ექვემდებარება“ მინაწარმოქმნის თეორიის ძირითად დებულებებს, ხოლო მათი შეთავსებით შესაძლებელია მოცულობითი ექსპერიმენტული კვლევების ოდენობის ძალზე საგრძნობი შემცირება.

2.5. მატრიცის ზედაპირზე კომპოზიტის მინისებური შემადგენლის დატანების შემდეგ წარმოქმნილი შუაშრის ბუნების შესახებ

როგორც აღინიშნა, დნობადობისა და მინისებური მდგომარეობისადმი მიდრეკილი მინანქრის პროგნოზირებით მიღებული შედგენილობისა და მატრიცის ერთობლივი დამუშავების შემდეგ, გარკვეულ მოვლენათა ზემოქმედებით გამყოფ ზედაპირზე ახალი ბმები (გარდამავალი ნაერთები) წარმოიქმნება. ეს ბმები უზრუნველყოფენ კომპოზიტის მთლიანობაში სიმტკიცეს. ამ მოვლენათა რიცხვს მიეკუთვნება: ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ადჰეზია, მიკრობა და შეჭიდულობა მატრიცასა და მინისებურ შემადგენელს შორის, ურთიერთქმედებით მიღებული პროდუქტების წარმოქმნა დანაფარის სახით.

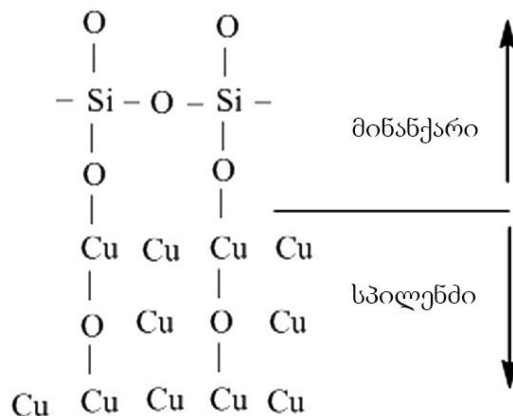
- მინისებური საფარის მოცულობაში – შეცხოვბილი, შემდეგ კი გამლღვარი მინისებური ფენების წარმოქმნა და მათი ურთიერთქმედება;

- „საფარი-ატმოსფერო“ და „საფარი-ლითონი“ ფაზათაშორისო საზღვარზე ურთიერთქმედების პროდუქტების წარმოქმნა.

ზემოთ ჩამოთვლილი მოვლენები მკვეთრად განსხვავდებიან ერთიმეორისაგან, როგორც მინანქრის შედგენილობების, ისე მატრიცის რაობის მიხედვით, რომლებიც დომინანტურ როლს ასრულებენ ამ პროცესთა (მოვლენათა) არსზე, მიმდინარეობაზე და შესაბამისად შეჭიდულობაზე.

სიღრმისეულად არ განვიხილავთ მოსამინანქრებელ ლითონთა გავლენას, რადგან ეს სცილდება ჩვენი კვლევის მიზანს. საკითხი საკმაოდ ფართოდ განიხილება მომინანქრების ქიმიისა და ტექნოლოგიისადმი მიძღვნილ არაერთ ვირტუალურ და ბეჭდვით წყაროებში [4,7,8,10,11]. შემოგთავაზებთ მხოლოდ ამ საკითხებს, რომლებიც უშუალოდ შეეხებიან „სპილენძი-მინანქარი“ კომპოზიტებს. დავიწყებთ იმით, რომ ჩვენს მიერ ნავარაუდევო მინანქრის შედგენილობების გამოცდისას დადგინდა, რომ მიღებულ კომპოზიტებში მინისებური შემადგენლის სპილენძის ზედაპირთან შეჭიდულობა დამაკმაყოფილებელია [142]. ქვევით განიხილება მოსაზრება მინის საფარის გამოწვისას შუალედური ფენის წარმოქმნის შესახებ.

სპილენძის მომინანქრებისას ბუნებით ორი სხვადასხვა მასალის შერწყმის მიზეზად გამოწვისას მინანქარსა და სპილენძს შორის ჟანგბადური ხიდების წარმოქმნა ითვლება [4,7,10]. მიღებულია ამ ხიდების შემდეგი სქემატური გამოსახვა (ნახ. 9).



ნახ. 9. სპილენძსა და მინანქარს შორის ხიდური ბმები დიტცელის მიხედვით

საინფორმაციო წყაროებში ისიც აღინიშნება, რომ შესაძლებელია გამყოფი ზედაპირის ორივე მხარეს გავრცობილი შუაშრის (გარდამავალი ფენის) წარმოქმნაც, თუმცა უპირატესობას მაინც ხიდური ბმების წარმოქმნას ანიჭებენ.

ჟანგბადური ხიდების წარმოქმნა გულისხმობს ზედაპირის და მის მახლობლად განლაგებული სპილენძის ატომების დაჟანგვას, რაც

თერმოდინამიკურად შესაძლებელია [23]. დაჟანგვის მოვლენის შესაძლებლობას ადასტურებს ის ფაქტიც, რომ ნეიტრალურ ან აღმდგენელ არეში მინანქრის ნადნობი სპილენძს არც კი ასველებს.

არ უარვყოფთ რა სპილენძის ოქსიდთა (ძირითადად Cu_2O) წარმოქმნას, ვფიქრობთ რომ მინანქრისა და სპილენძის ჟანგბადური ბმებით შეკავშირების შესახებ მოსაზრება სრულად ვერ ხსნის ამ მასალათა შერწყმის (შეჭიდულობის) მიზეზს. ამ ეჭვს ის გარემოება იწვევს, რომ ძნელი წარმოსადგენია სპილენძის ოქსიდის ჟანგბადის კაჟბადთან, ან კაჟბადის ერთ-ერთი ჟანგბადის სპილენძთან „გაზიარება“.

ამ ეჭვის ორი დასაბუთება შეგვიძლია მოვიყვანოთ. პირველი მათგანი დაკავშირებულია იმ მონაცემებთან, რომლებიც ექსპერიმენტებით ადასტურებენ, რომ $Cu_2O - CuO - SiO_2$ სისტემაში სილიკატების წარმოქმნა გამოირიცხებულია [46, 97]. იმას, რომ Cu-სა და Si-ს შორის ჟანგბადური ხიდი წარმოიქმნება, ეწინააღმდეგება მინანქრის მიკროჰეტეროგენული აგებულება, რომელშიც შერწყმულია პოლარული და არაპოლარული სტრუქტურული ერთეულები. ასეთ სტრუქტურაში ჟანგბადური ხიდის წარმოქმნის ორი ვარიანტი არსებობს. პირველის მიხედვით სპილენძმა უნდა გამოდევნოს პოლარულ დაჯგუფებიდან ტუტე ან ტუტემიწა იონი, ან ჩაენაცვლოს კაჟბადს არაპოლარულში. ორივე ვარიანტის განხორციელება პრაქტიკულად შეუძლებელია.

აქედან გამომდინარეობს ვარაუდი, რომ სპილენძისა და მინანქრის შერწყმა სხვა მიზეზების გამო ხორციელდება. ჩვენი აზრით ამ მასალათა შორის შეჭიდულობა, როგორც ჩანს, შუაშრის წარმოქმნის შედეგია.

ჩვენი ვარაუდის შესამოწმებლად, საფარის გამოწვის ტემპერატურაზე, ჯიბის თავისუფალი ენერგიის მინიმუმიზაციის მეთოდის ულიხის პირველი მიახლოებით რეალიზაციის საშუალებით ჩატარდა სპილენძსა და მინანქარის სტრუქტურულ ერთეულებს შორის შესაძლო ურთიერთქმედებათა თერმოდინამიკური შეფასება [103].

შედეგა ასევე მეტი შესაძლებელი რეაქციათა დასტა, რომლის ნაწილი ქვემოთაა მოყვანილი.

I. რეაქციები სილიკატების, ბორატების, ალუმინატებისა და მანგანიტების წარმოქმნით.

- I.1. $4\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
 I.2. $4\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$
 I.3. $4\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$
 I.4. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2(\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
 I.5. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2(\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
 I.6. $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
 I.7. $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ I.8. $\text{CuO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
 I.9. $\text{CuO} + 2(\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{SiO}_2$
 I.10. $3\text{CuO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ I.11. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
 I.12. $3\text{CuO} + \text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
 I.13. $3\text{CuO} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
 I.14. $\text{CuO} + \text{MnO} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{CuO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2)$
 I.15. $2\text{CuO} + \text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

II. რეაქციები სპილენძის სილიციდების და მეტალიდების წარმოქმნით

- II.1. $3\text{Cu} + \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{Si}$
 II.2. $2\text{Cu} + \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{Si}$
 II.3. $3\text{Cu} + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{Si}$
 II.4. $2\text{Cu} + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{Si}$
 II.5. $6\text{Cu} + 2(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Cu}_2\text{Si}$
 II.6. $6\text{Cu} + 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Cu}_2\text{Si}$
 II.7. $4\text{Cu} + 2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Mg}_2\text{Cu}$
 II.8. $4\text{Cu} + \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgCu}_2$
 II.9. $7\text{Cu} + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaCu}_5$
 II.10. $6\text{Cu} + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaCu}_5$
 II.11. $6\text{Cu} + 2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaCu}_5 + \text{CuO}$

ურთიერთქმედებათა დასტის შედგენისას აღმოჩნდა, რომ სპილენძის შემცველი პრაქტიკულად ყველა ნაერთი თერმოდინამიკურად „უცნობია“.

მათი $\Delta H_{f,298}^0$ და S_{298}^0 დასადგენად ჩვენ ავტორთა შემოთავაზებულ მეთოდს

მივმართეთ. ამ მეთოდით მიღებული შედეგები ცხრილ 20-ში მოიყვანება [107,108].

ცხრილი 20. რიგი ნაერთთა $\Delta H_{f,298}^0$ და S_{298}^0

ნაერთი	$-\Delta H_{f,298}^0$ კკალ/მოლი	S_{298}^0 კალ/კ·მოლი	ნაერთი	$-\Delta H_{f,298}^0$ კკალ/მოლი	S_{298}^0 კალ/კ·მოლი
$Cu_2O \cdot Al_2O_3$	455,37	39,56	$2CaO \cdot B_2O_3$	653,79	34,66
$CuO \cdot Mn_2O_3$	265,50	39,05	$2MnO \cdot B_2O_3$	532,88	45,71
$CuO \cdot Al_2O_3$	439,92	24,13	$3CaO \cdot B_2O_3$	820,11	43,90
$4CuO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$	909,07	76,00	$3MgO \cdot B_2O_3$	801,24	33,36
$3CuO \cdot Al_2O_3$	530,12	50,17	$3MnO \cdot B_2O_3$	636,17	59,75
$BaO \cdot 2B_2O_3$	778,20	32,13	$Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$	909,68	50,1
$2MgO \cdot B_2O_3$	643,27	27,13	$Cu_2O \cdot B_2O_3$	397,55	39,44
$MnO \cdot B_2O_3$	427,34	30,87	$3CuO \cdot B_2O_3$	465,40	46,05
$MgO \cdot B_2O_3$	483,17	21,62			

რეაქციათა თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები ცხრილ 21-შია მოყვანილი, ხოლო ცხრილ 22-ში $\Delta G_{T,r}^0$ -ს და $\lg K_p$ -ს მნიშვნელობები გამოწვეის ტემპერატურაზე.

ცხრილი 21. რეაქციათა თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები

№	$\Delta H_{f,298,r}^0$ კკალ/მოლი	$S_{298,r}$ კალ/კ·მოლი	№	$\Delta H_{f,298,r}^0$ კკალ/მოლი	$S_{298,r}$ კალ/კ·მოლი
I. 1	-57,38	6,79	I.14	14,54	1,91
I. 2	-51,56	5,83	I.15	23,62	0,95
I. 3	-40,15	2,68	II.1	43,94	1,7
I. 4	-19,49	-4,02	II.2	46,64	2,6
I. 5	15,36	-6,54	II.3	42,43	1,0
I. 6	-55,90	11,63	II.4	-49,76	4,3
I. 7	-4,84	1,77	II.5	-83,47	7,5
I. 8	-40,15	2,74	II.6	-93,66	8,5
I. 9	-17,87	16,3	II.7	201,45	29,0
I. 10	-57,4	2,58	II.8	35,31	9,2
I.11	4,28	-14,34	II.9	76,26	10,7
I.12	-51,04	1,28	II.10	8,1	25,3
I. 13	-32,48	4,78	II.11	118,94	4,8

ცხრილი 22. რეაქციათა ΔG_T^0 -ს და $\lg K_p$ -ს მნიშვნელობები 1123 K-ზე

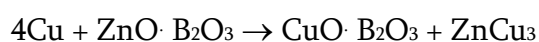
№	$\Delta G_{T,r}^0$ კკალ/მოლი	$\lg K_p$	№	$\Delta G_{T,r}^0$ კკალ/მოლი	$\lg K_p$
I. 1	-65,01	12,65	I. 14	-16,67	3,24
I. 2	-58,07	11,31	I. 15	-24,74	4,81
I. 3	-43,18	8,40	II. 1	42,03	-8,18
I. 4	-15,00	2,92	II. 2	43,72	-8,51
I. 5	22,66	- 4,42	II. 3	42,43	-8,26
I. 6	-68,93	13,41	II. 4	49,76	-9,68
I. 7	-6,86	1,33	II. 5	75,07	-14,61
I. 8	-43,18	8,40	II. 6	84,14	-16,37
I. 9	-36,17	7,04	II. 7	186,96	-36,38
I. 10	-60,32	11,74	II. 8	-45,66	8,88
I. 11	20,34	-3,96	II. 9	64,24	-12,50
I. 12	-52,50	10,22	II. 10	-20,31	3,95
I. 13	-37,87	7,37	II. 11	113,55	-22,09

თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები ცხადყოფენ, რომ I ჯგუფის ურთიერთქმედებათა უმრავლესობა ენერგეტიკულად მომგებიანია, გარდა 5 და 11 რეაქციებისა. მართალია თერმოდინამიკური შეფასება ნაკლებად ითვალისწინებს რეაქციათა კინეტიკურ მხარეს, მაგრამ ნათლად გამოისახება, მათი მიმდინარეობის შესაძლებლობა.

$\lg K$ -ს განსაზღვრამ დამატებითი ინფორმაცია მოგვცა. დადგინდა, რომ ზემოთ აღნიშნულ რეაქციებიდან 1123 K-ზე ორი (4 და 14) რეაქცია შექცევადია, ერთი (მე-7) წონასწორობითან ახლოსაა, ხოლო დანარჩენი სრულად უნდა მიმდინარეობდნენ.

ცხრილ 22-ში მოყვანილი მონაცემები II ჯგუფის რეაქციებისათვის დამახასიათებელ ტენდენციებზე მიგვითითებს - ურთიერთქმედებათა უმეტესობა მეტალიდების წარმოქმნით თერმოდინამიკურად არამომგებიანია. გამონაკლისს ის რეაქციები წარმოადგენენ, რომელთა შედეგად მიიღებიან CaCu , ZnCu , ZnCu_3 , BaCu , BaCu_3 .

მაგალითისათვის მოგვყავს რეაქცია:



რომლის $\Delta G_{1123\text{K}}^0 = -194,99$ კკალ/მოლი, ხოლო $\lg K_p = 37,94$.

დასასრულს დავძენთ, რომ თერმოდინამიკის თვალსაზრისით სპილენძის მინანქართან ურთიერთქმედებისას ნაკლებად მოსალოდნელია $\text{Si} - \text{O} - \text{Cu}$ ბმების წარმოქმნა. თუ მაინც და მაინც ხიდურ ბმებზე გავამახვილებთ ყურადღებას, მაშინ ბევრად უფრო მოსალოდნელია $\text{B} - \text{O} - \text{Cu}$, $\text{Al} - \text{O} - \text{Cu}$, $\text{Ba} - \text{O} - \text{Cu}$ და ა.შ. ბმების არსებობა. თერმოდინამიკა უარყოფს გამყოფ ზედაპირზე სილიციდების წარმოქმნას, მაშინ როდესაც R^{2+} პერიოდული სისტემის მეორე ჯგუფის ელემენტთა სპილენძის მეტალიდების წარმოქმნის შესაძლებლობას ადასტურებს.

2.6. თეორიულად ნავარაუდევო მოვლენების ექსპერიმენტული შემოწმება

ექსპერიმენტული შემოწმებისთვის არჩეული იქნა ოთხი კომპოზიცია. არჩევანი განპირობებულია მათი შემადგენლობით. №9 კომპოზიცია არჩეული იქნა სხვებთან შედარებით SiO_2 -ის მინიმალური და B_2O_3 -ის მაქსიმალური, №10 – SrO -ს მაქსიმალური და დანარჩენი ოქსიდების საშუალო სიდიდეების, №27 – Na_2O -სა და SiO_2 -ს მაქსიმალური, ხოლო №32 – B_2O_3 -ის მინიმალური შემცველობის გამო.

ექსპერიმენტული კვლევებისთვის ძირითადად სამი ექსპერიმენტული ფიზიკო-ქიმიური საშუალება იქნა გამოყენებული. იმ მოლოდინით, რომ დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი 298-1273K ინტერვალში მიმდინარე მოვლენა პროცესების შესახებ გამოთქმული მოსაზრებების შემოწმების საშუალებას მოგვცემდა. რენტგენოფაზური ანალიზი – ამ პროცესების შედეგად მიღებული პროდუქტების მიხედვით შეგვეფასებინა თვით პროცესების არსი, ხოლო შთანთქმის იწ. სპექტროსკოპიით (ძირითადად აირადი პროდუქტების ქცევის მიხედვით) დაგვედასტურებია მათი შემცველი საწყისი მასალების ქცევის შესახებ ჩვენებული მოსაზრებები.

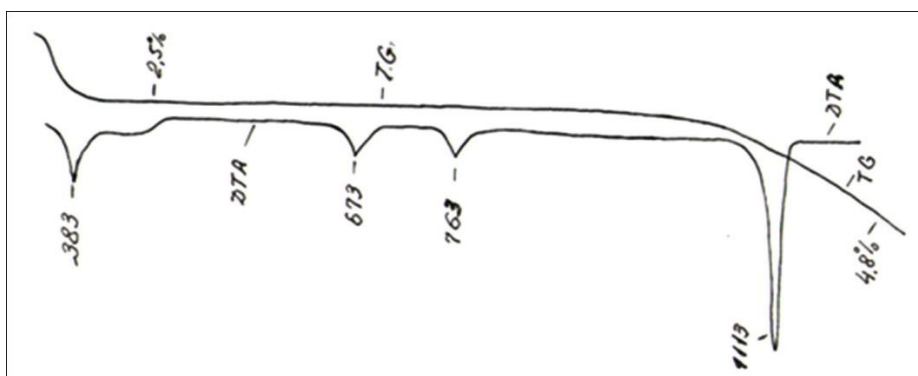
2.6.1. დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი (დთა)

თავიდანვე უნდა აღინიშნოს, რომ კვლევის ინსტრუმენტად შერჩეული დერივატოგრაფის შესაძლებლობების სრული გამოყენება ობიექტური მიზეზების გამო ვერ მოხერხდა – ქვემოთ სამი მრუდიდან ორის – TG და DTA – მრუდებით მიღებულ ინფორმაციას განვიხილავთ.

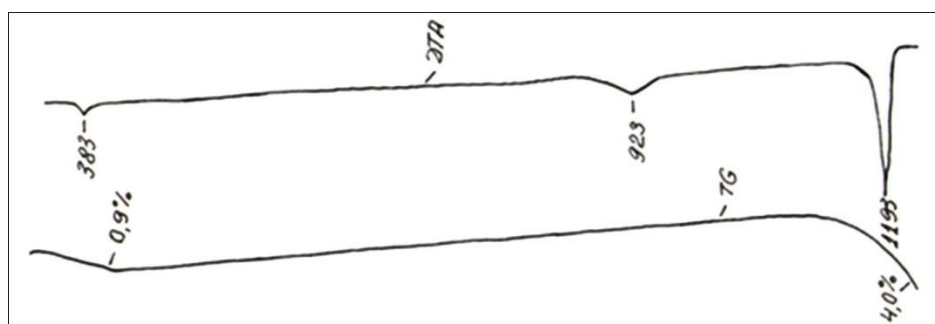
2.6.1.1. საწყისი მასალების დთა

ერთის მხრივ კომპოზიციათა TG და DTA-მრუდებზე სრულყოფილი განხილვის და მეორე მხრივ – საწყისი ყველა მასალის ხარისხის დადგენის მიზნით (გარდა კვარცის ქვიშისა), ქვემოთ წარმოდგენილია წინასწარ მომზადებული კალცინირებული სოდის, ბორის მჟავის, სტრონციუმისა და ბარიუმის კარბონატის TG და DTA-მრუდების განხილვა.

Na₂CO₃. ცნობილია, რომ ნატრიუმის კარბონატი ხასიათდება ორი უმნიშვნელო ენდოფექტით 673-773K-ის და ძლიერით 1073-1123K ინტერვალში. ამ ენდოფექტებს უკავშირებენ ნატრიუმის კარბონატის მოდიფიკაციურ გარდაქმნებს (პირველი ორი) და მის დნობას CO₂-ის გამოყოფით.



ნახ. 10. Na₂CO₃-ს TG და DTA მრუდები



ნახ. 11. SrCO₃-ს TG და DTA მრუდები

ჩვენ შემთხვევაში (ნახ. 10) აღნიშნული ეფექტები საკმაო სიმკვეთრითაა გამოსახული, მაგრამ ჩნდება კიდევ ორი ენდოეფექტი. პირველი მათგანი DTA მრუდზე ხასიათდება დისკრეტულობით ($\max 383\text{K}$), ხოლო მეორე გამოისახება მრუდის წრფედ გადაქცევით $393\text{--}473\text{K}$ -ის ინტერვალში. ორივე მათგანის შედეგი გამოისახება TG-მრუდზე $2,5\%$ -იანი მასის კლებით. პირველი, ჩვენი აზრით გამოწვეულია ნიმუშში მექანიკურად მიერთებული წყლის მოცილებასთან, ხოლო მეორე კალცინირებულ სოდაში თერმონატრიტის ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) მიერ დეჰიდრაციის პროცესის გამოძახილია. უკანასკნელის რაოდენობა არ უნდა აღემატებოდეს $1 \text{ მას}\%$ -ს.

SrCO_3 . სტრონციუმის კარბონატისთვის (სტრონციანიტისთვის) [124] მიხედვით, დამახასიათებელია რომბულიდან ჰექსოგონურ ფაზაში გადასვლა (1202K), თუმცა ლიტერატურული მონაცემებით არსებობს SrCO_3 -ის სამი მოდიფიკაცია [66]. ერთი მათგანი (III) რომბულია, მეორე (II) ჰექსოგონური, ხოლო მესამე (I) – კუბური. მოდიფიკაციური გარდაქმნები აღემატება 1273K -ს გარდა $\text{III} \leftrightarrow \text{II}$ გარდაქმნისა. მისი ტემპერატურა 1198K -ის ტოლია. ამ ტემპერატურით იზღუდება თერმოდინამიკური პარამეტრების ხმარება საინფორმაციო წყაროებში, მაგალითად [100-102]-ში.

ჩვენ შემთხვევაში (ნახ. 11) DTA-მრუდზე ორი ენდოეფექტი ფიქსირდება. ერთი მათგანი $\max$ -ით 923K -ზე ნაკლებად დისკრეტული, ხოლო მეორე მკაფიოდ გამოისახება. ამ უკანასკნელის $\max$ -ია 1193K , რაც გვადლევს საშუალებას მივაკუთვნოთ იგი III-II მოდიფიკაციური გარდაქმნის გამოძახილს. რაც შეეხება უმნიშვნელო ენდოეფექტს 383K -ზე, იგი მექანიკურად მიერთებული წყლის მოცილების შედეგი უნდა იყოს.

გაურკვევლობას იწვევს არადისკრეტული ენდოეფექტი 923K -ზე. შეიძლება მხოლოდ ვივარაუდოთ, რომ იგი, როგორც კალციუმის კარბონატი, წარმოქმნის მონოჰიდროსტრანციანიტს ($\text{SrCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), რომლის არსებობა საწყის მასალაში შესაძლებელია. უფრო ლოგიკურია დავუშვათ, რომ SrCO_3 -ის ქცევა მიაგავს ბარიუმის კარბონატის ორსაფეხურიან დაშლას, როგორც ამას აღწერენ [113]-ში.

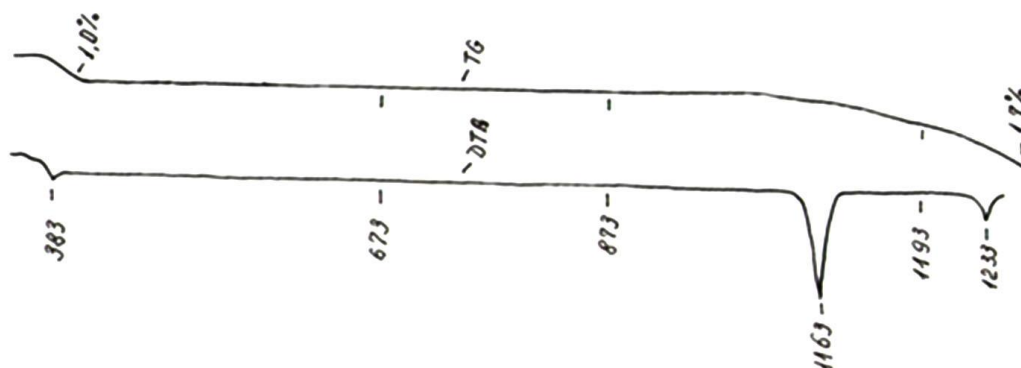
BaCO₃. BaCO₃-ისთვის დამახასიათებელია [102], ისევე როგორც SrCO₃-ის შემთხვევაში, სამი მოდიფიკაცია: α -ვიტერიტი (III) $\leftrightarrow$ β (II) $\leftrightarrow$ γ (I).

საგულისხმოა, რომ $\alpha \leftrightarrow \beta$ გარდაქმნა არ უნდა იყოს მყისიერი, რაზედაც მიგვითითებს ცხრილ 23-ში, იგივე წყაროს მიხედვით, მოთავსებული ინფორმაცია.

ცხრილი 23. SrCO₃-ისა და BaCO₃-ის $\alpha \leftrightarrow \beta$ გარდაქმნა

$\alpha \leftrightarrow \beta$ გარდაქმნა	CO ₂ -ის წნევა, ატმ.	CO ₂ -ის წნევა, ატმ.	CO ₂ -ის წნევა, ატმ.	CO ₂ -ის წნევა, ატმ.	CO ₂ -ის წნევა, ატმ.
	გარდაქმნის ტემპ., K	გარდაქმნის ტემპ., K	გარდაქმნის ტემპ., K	გარდაქმნის ტემპ., K	გარდაქმნის ტემპ., K
SrCO ₃	1 1198	1·10 ⁴ 1294	2·10 ⁴ 1378	3·10 ⁴ 1449	4·10 ⁴ 1508
BaCO ₃	1 1083	1·10 ⁴ 1138	2·10 ⁴ 1194	3·10 ⁴ 1240	4·10 ⁴ 1276

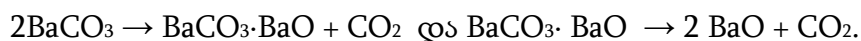
მისაქცვია ყურადღება, რომ BaCO₃-ის შემთხვევაში გამოყოფილი CO₂-ის წნევის (რაოდენობის) გაზრდასთან ერთად Sr-ისა და Ba-ის კარბონატებში გარდაქმნის ტემპერატურა იცვლება.



ნახ. 12. BaCO₃-ს TG და DTA მრუდები

ჩვენს მიერ გამოყენებული Ba-ის კარბონატის TG და DTA მრუდები ნახ. 12-ზეა წარმოდგენილი. მათზე უმნიშვნელო ენდოფექტი 383K-თან მაქსიმუმით ლოგიკურია მივაკუთვნოთ მექანიკურად მიერთებული წყლის მოცილებას. ენდოფექტებს 1163-სა და 1233K-თან მაქსიმუმები აქვთ მკაფიო და დისკრეტული. პირველი ენდოფექტის ტემპერატურა ცხრილი 23-ის მეორე და მესამე სვეტებში მოყვანილებს შორისაა, ხოლო მეორეში – ამავე

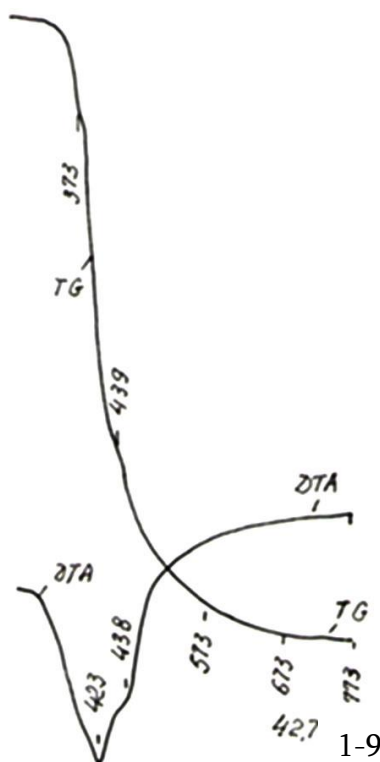
ცხრილის მეოთხე სვეტში მოთავსებულთან მეტად მიახლოებულ სიდიდეს იძლევა. BaCO_3 -ის დისოციაცია შემდეგი სახით აღიწერება [113]:



დისოციაციის პირველი სტადია მიახლოებით 1173K-ზე იწყება და მაქსიმუმს 1623 K-ზე აღწევს, ხოლო მეორე სტადია 1223 K-სა და 1523 K-ზე.

ჩვენი აზრით, ზემოთ მითითებული ორი წყარო ავსებს ინფორმაციით ერთი მეორეს და ხდის გასაგებს რატომ გვიჩვენებს TG-მრუდი ნახ. 12-ზე მასის კლების ტენდენციას 1273 K-ზე მეტ ტემპერატურაზე.

H_3BO_3 . ბორის მჟავის ქცევა 298-723K-ის ინტერვალში მზარდი ტემპერატურების პირობებში დეტალურადაა შესწავლილი. კვლევების შედეგები არაერთხელ იქნა გამოყენებული ჩვენს მიერ, მათ შორის წინამდებარე ნაშრომშიც. ანალიზისთვის სუფთა მარკის ბორის მჟავას TG, DTG და DTA მრუდები მოიყვანება და ნათლად გვიჩვენებს, რომ ზემოთ მოყვანილ ტემპერატურულ ინტერვალში გარდაქმნათა სიუხვე ორი ენდოფექტით გამოისახება ძლიერით – მაქსიმუმით 413 K-ზე და მასზე სუსტით – მაქსიმუმით 443 K-ზე [102].



ნახ. 13 H_3BO_3 -ს TG და DTA მრუდები

ცნობილი იყო რა „ყდა“ მარკის ბორის მჟავის ქცევა ტემპერატურის გაზრდისას, გადაწყვეტილი იქნა გადაგველო TG და DTA მრუდები. 273-773K-ის ინტერვალში მიღებული მრუდები ნახ. 13-ზეა წარმოდგენილი.

დადგინდა, რომ „ყდა“ მარკის ბორის მჟავისთვის დამახასიათებელი TG და DTA მრუდების ხასიათი (კონფიგურაცია) არ იცვლება გამოსაყენებლად აღებულ მასალაში. განსხვავება მხოლოდ იმაშია, რომ პირველი ენდოთერმული ეფექტი მაქსიმუმით 413K-ზე რამდენადმე გადაადგილდა (423K), დარჩა რა უცვლელი მეორე ენდოეფექტის ტემპერატურული მაქსიმუმი (438K). ისიც დადგინდა, რომ TG მრუდი 773K-ზე გვიჩვენებს მასის კლებას მნიშვნელოვნად მიახლოებულს თეორიულად გაანგარიშებულთან. ჩვენ მივიღეთ 42.7%, თეორიული კი შეადგენს 43.5%-ს.

ამგვარად, პირველი ენდოეფექტის მაქსიმალური ტემპერატურის არ დამთხვევის მიუხედავად, ჩავთვალოთ, რომ ეს მასალაც გამოსადეგია კვლევების ჩასატარებლად.

კვარცის ქვიშა. გამოყენებული ნედლეულის 99,1 მას%-ში SiO_2 წარმოდგენილია β -კვარცის მოდიფიკაციით. ამ უკანასკნელის ქცევა მზარდი ტემპერატურისას იმდენად კარგადაა ცნობილი, რომ ჩავთვალოთ არამიზანშეწონილად მისი (ნედლეულის) თერმოგრამის წარმოდგენა. აღვნიშნავთ მხოლოდ, რომ DTA-მრუდზე ძირითადად აღინიშნება ენდოეფექტები გამოწვეული β -კვარცი $\leftrightarrow$ α -კვარცი და α -კვარცი $\leftrightarrow$ α -ტრიდიმიტი გარდაქმნებით. პირველი მათგანის (უფრო ძლიერის) ტემპერატურული მაქსიმუმი 846K-ით განისაზღვრება, ხოლო მეორე (უფრო სუსტი) – 1143K-ით.

2.6.1.2 კომპოზიციების დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი

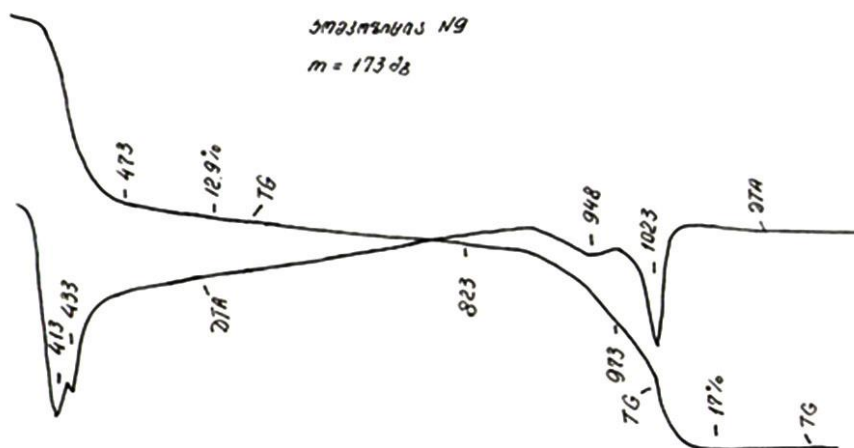
შესწავლილი კომპოზიციების სიმრავლიდან შერჩეული იქნა ოთხი. მათი არჩევანი ძირითადად კომპოზიციების საწყისი მასალებისა და ოქსიდური შედგენილობების გათვალისწინებით იყო გამოწვეული. №9 კომპოზიცია SiO_2 -ის (კვარცის ქვიშის) მინიმალური, ხოლო B_2O_3 -ისა (ბორის მჟავის) და BaO -ის (BaCO_3 -ის) მაქსიმალური შემცველობით გამოირჩეოდა,

№10 – SrO -ის (SrCO_3 -ის) მაქსიმალური შემცველობით, №27 – Na_2O -სა (Na_2CO_3 -ის) და SiO_2 -ის მაქსიმალური, ხოლო №32 – B_2O_3 -ის მინიმალური შემცველობით.

ქვემოთ მოგვყავს აღნიშნული კომპოზიციებიდან ორის (№9 და №10) თერმოგრამების TG-სა და DTA-ს, ხოლო ორი დანარჩენის DTA-მრუდების განხილვა.

კომპოზიცია №9. ამ კომპოზიციის TG და DTA მრუდები მოიტანება ნახაზზე 14.

DTA-მრუდზე ნათლად გამოისახება ბორის მჟავისთვის დამახასიათებელი „ორთავა“ ენდოფექტი (შემდგომში მას „ბ.მ.ე.“-თი მოვიხსენიებთ). იქმნება შთაბეჭდილება, რომ ბ.მ.ე. ტემპერატურის ზრდით გრძელდება გარკვეული მიზეზების გამო შემცირებად სითბოს ცვლილების მრუდზე, ვიდრე არ მიაღწევს $\sim 823\text{K}$ -ს. შემდგომ იწყება მომდევნო ენდოფექტი, რომელიც აღწევს რა მაქსიმუმს (948K), კვლავ, ენერგიის შეუცვლელობის მიუღწევლად გადადის ახალ ენდოფექტში მაქსიმუმით 1023K -ზე.

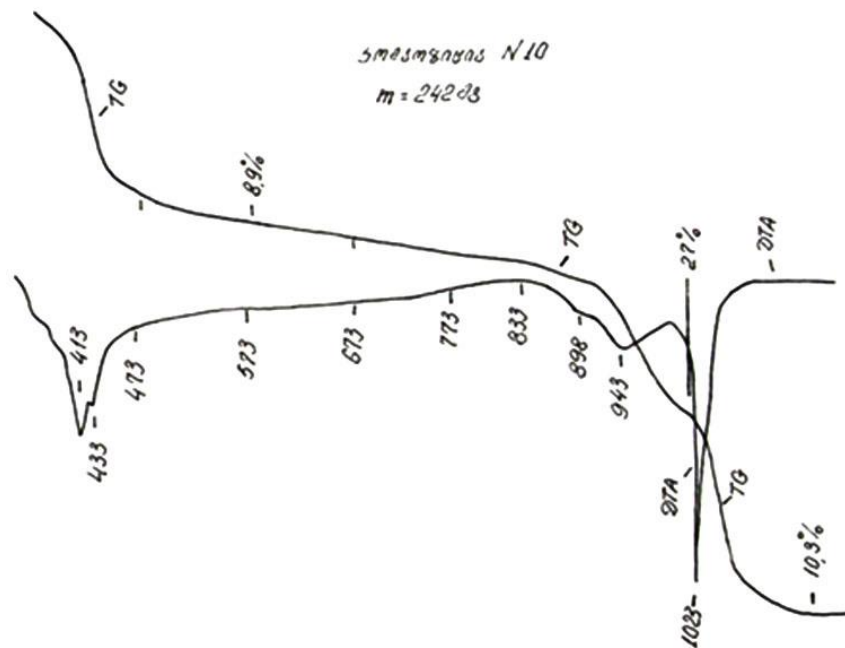


ნახ. 14. №9 კომპოზიციის TG და DTA-მრუდები

TG-მრუდი ამ მოვლენებზე შესაბამისად რეაგირებს. ბ.მ.ე.-ის ტემპერატურულ ინტერვალში აფიქსირებს რა მასის მნიშვნელოვან კლებას, გადადის შემცირებული სიჩქარით მასის კლების „რეჟიმში“, რათა კვლავ აჩქარდეს მნიშვნელოვანი მასის დაკარგვით. ბ.მ.ე.-ის შემდგომი ეტაპი მოიცავს მიახლოებით $\sim 473-873\text{ K}$ ინტერვალს, ხოლო მეორადი აჩქარება $873-1048\text{K}$ -სას. ამ თერმოგრამის აღწერა საშუალებას იძლევა ვივარაუდოთ,

რომ H_3BO_3 -ის ნაწილით წარმოქმნილი HBO_2 იწყებს და ანვითარებს ურთიერთქმედებას კომპოზიციაში შემავალ კარბონატებთან, რაც ნავარაუდევია იყო თეორიულად და ითხოვს ექსპერინენტული მტკიცებულებების მოპოვებას.

კომპოზიცია №10. ამ კომპოზიციის თერმოგრამის №9-სთან შედარებისას იკვეთება შემდეგი განსხვავებები (ნახ. 15). პირველ რიგში შეიმჩნევა ბ.მ.ე.-ის ინტენსიურობის შემცირება. მცირდება ჩვენს მიერ ნავარაუდევო ბორის შემადგენელსა და კარბონატებს შორის ურთიერთქმედებათა თერმული ტემპერატურით „გაწელილი“, ეფექტი. ორივე მოვლენა აიხსნება კომპოზიციაში ბორის მჟავის ოდენობის შემცირებით.



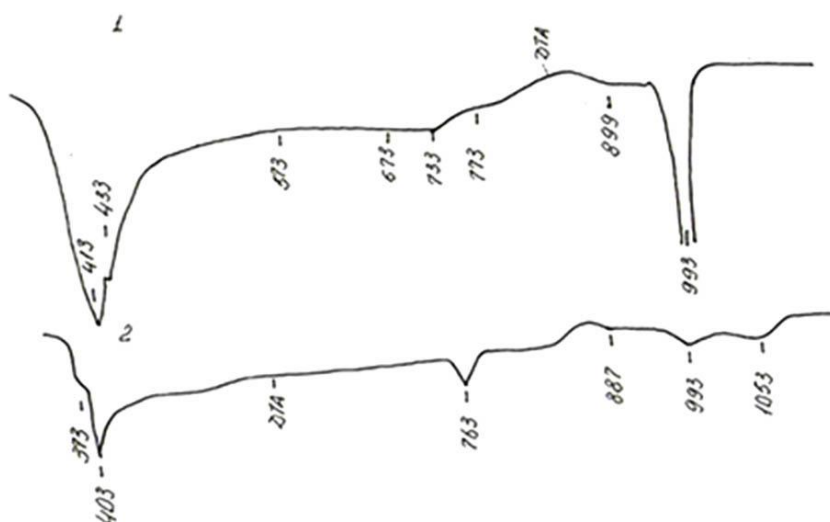
ნახ. 15. №10 კომპოზიციის TG და DTA-მრუდები

ენდოეფექტი მაქსიმუმით 943K-ზე №10 კომპოზიციაში ძლიერდება და მოიცავს ტემპერატურის უფრო განიერ ინტერვალს, რომელშიც ჩნდება კიდევ ერთი ენდოთერმიის ეფექტი სიმბიმის ცენტრით 898K-ზე. მნიშვნელოვნად იზრდება ენდოეფექტი მაქსიმუმით 1023K-ზე. TG-მრუდზე შეინიშნება 943K-დან ქვემოდაშვალ მრუდზე მასის კლების სიჩქარის შენელება და მისი შემდგომი ზრდა.

აღნიშნული ცვლილებები ლოგიკურია ავხსნათ ბორის მჟავის სხვა კომპონენტებთან ურთიერთქმედებაში დომინანტური როლის შემცირებით. როგორც სჩანს, Na_2CO_3 -ის და მისი ბორის მჟავასთან ურთიერთქმედებით მიღებული პროდუქტების გააქტიურების გამო. თეორიულად ამგვარი განვითარება ნავარაუდევია იყო – ურთიერთქმედებათა „ცენტრი“ (ტემპერატურული ინტერვალი) გადაადგილებული უნდა ყოფილიყო უფრო მაღალ ტემპერატურულ უბანში. რეალურად რა ხდება კომპოზიციაში, რენტგენოფაზური ანალიზით შეიძლება გაირკვეს.

კომპოზიცია №27. კომპოზიცია, როგორც აღინიშნა, ხასიათდება SiO_2 -ისა და Na_2CO_3 -ის მაქსიმალური ოდენობით. ეს კომპოზიცია არც ბორის მჟავის ნაკლებობით გამოირჩევა. ამიტომ, თერმოგრამაზე უნდა გაჩენილიყო როგორც ბორშემადგენლის აქტიურობა, ისე Na_2CO_3 -ისა.

თერმოგრამაზე ეს ყველაფერი აისახა ბ.მ.ე.-ის ინტენსიურობის გაზრდით და მომდევნო, ჩვენი აზრით, ბორშემადგენელი ინგრედიენტის კარბონატებთან ურთიერთქმედებით გამორჩეულ და Na_2CO_3 -ისთვის დამახასიათებელ ტემპერატურულ ინტერვალებში (523-873K) კომპოზიციის ქცევით (ნახ. 16).



ნახ. 16. №27(1) და №32(2) კომპოზიციების DTA-მრუდები

ჩვენი აზრით ამ კომპოზიციაში Na_2CO_3 -ის მნიშვნელოვანი შემცველობის გამო ბევრად უფრო ინტენსიური ხდება ნატრიუმის ბორატების წარმოქმნა და, შემდგომ, სტრონციუმისა და ბარიუმის. თუმცა

კი, შესაძლოა მათ გარდა სილიკატების წარმომქმნელი ურთიერთობების დაწყება, მეტადრე 733K-ზე მეტი ტემპერატურებისას, რომლებიც მაქსიმუმს აღწევნ 899K-ის ზემოთ, რაც DTA-ზე 993K-ზე მაქსიმუმით (ენდოფექტით) გამოისახება.

კომპოზიცია №32. B_2O_3 -ის (H_3BO_3 -ის) მინიმალურ ოდენობას, რა თქმა უნდა, ბ.მ.ე.-ის ინტენსიურობის მკვეთრი შემცირება უნდა გამოეწვიოს. მაგრამ, რაზედაც ამ კომპოზიციის 373-473K-ის ინტერვალში DTA-მრუდზე დაფიქსირებული მოვლენა მიგვითითებს, იცვლება ენდოფექტის კონფიგურაცია (ნახ. 16). ქრება 433K-ზე ბ.მ.ე.-სთვის ჩვეული ენდოფექტი და მკვეთრად გამოისახება წყლის მოცილების გამომსახველი ეფექტი 373K-ზე. როგორც ჩანს, იმაზე მიგვითითებს, რომ დომინანტური გარდაქმნაში H_3BO_3 -ის სასრულო დისოციაციაა შესაძლებელი.

DTA-ს მეორე თავისებურება გამოისახება იმაში, რომ ენდოფექტი მაქსიმუმით 993K-ზე უმნიშვნელო ხდება, ხოლო DTA-ს მრუდის მისთვის ნორმალურ მდგომარეობამდე 423-867K ინტერვალში დაბრუნება მნიშვნელოვნად ფერხდება, მასზე ახალი ენდოფექტების გამოჩენით. ტემპერატურის შემდგომი გაზრდა ახალი ენდოთერმიის უბანს ავლენს (870-1085K), რომელზედაც სამი ენდოფექტია განლაგებული.

ზემოაღნიშნული მოვლენები შეიძლება აიხსნას იმით, რომ ბორის ოქსიდის სიმცირის გამო კომპოზიციაში შემავალი H_3BO_3 მიისწრაფვის B_2O_3 -ით გადარიბებული ბორატების წარმოქმნას. მეორეს მხრივ, იზრდება R^{2+} -ს ბორატების წარმოქმნის შესაძლებლობა, ხოლო მაღალ ტემპერატურებზე ნატრიუმის სილიკატებისა. მხოლოდ ამის შემდეგ გააქტიურდება სტრონციუმისა და ბარიუმის SiO_2 -თან ურთიერთქმედება.

ზემოთ, კომპოზიციების თერმული ქცევის განხილვისას თითქმის არაფერი თქმულა თხევად ფაზაზე. იგი პირველად ბორის მჟავის გარდაქმნებისას წარმოიქმნება, რაც ხელს უწყობს კომპონენტთა ურთიერთქმედებას მყარ ფაზაში. შემდგომ, თხევადი ფაზის წარმოქმნა შესაძლებელია ადვილდნობადი ევტექტიკების წარმოქმნისა და რიგი ნაერთთა დნობის გამო. როგორც ჩანს, ამითაცაა გამოწვეული ის გარემოება,

რომ ყველა კომპოზიცია ავლენს „ნორმალურზე“ ნაკლებ DTA-ს მრუდის განლაგებას.

დასასრულს, კვლავ აღვნიშნავთ, რომ თერმული ანალიზი უმეტეს შემთხვევაში ადასტურებს თეორიულად ნავარაუდევ მოვლენებს. რამდენად შეესაბამება ჩვენს მიერ გამოთქმული მოსაზრებები რეალობას გაირკვევა რენტგენოფაზური ანალიზის ჩატარებისას.

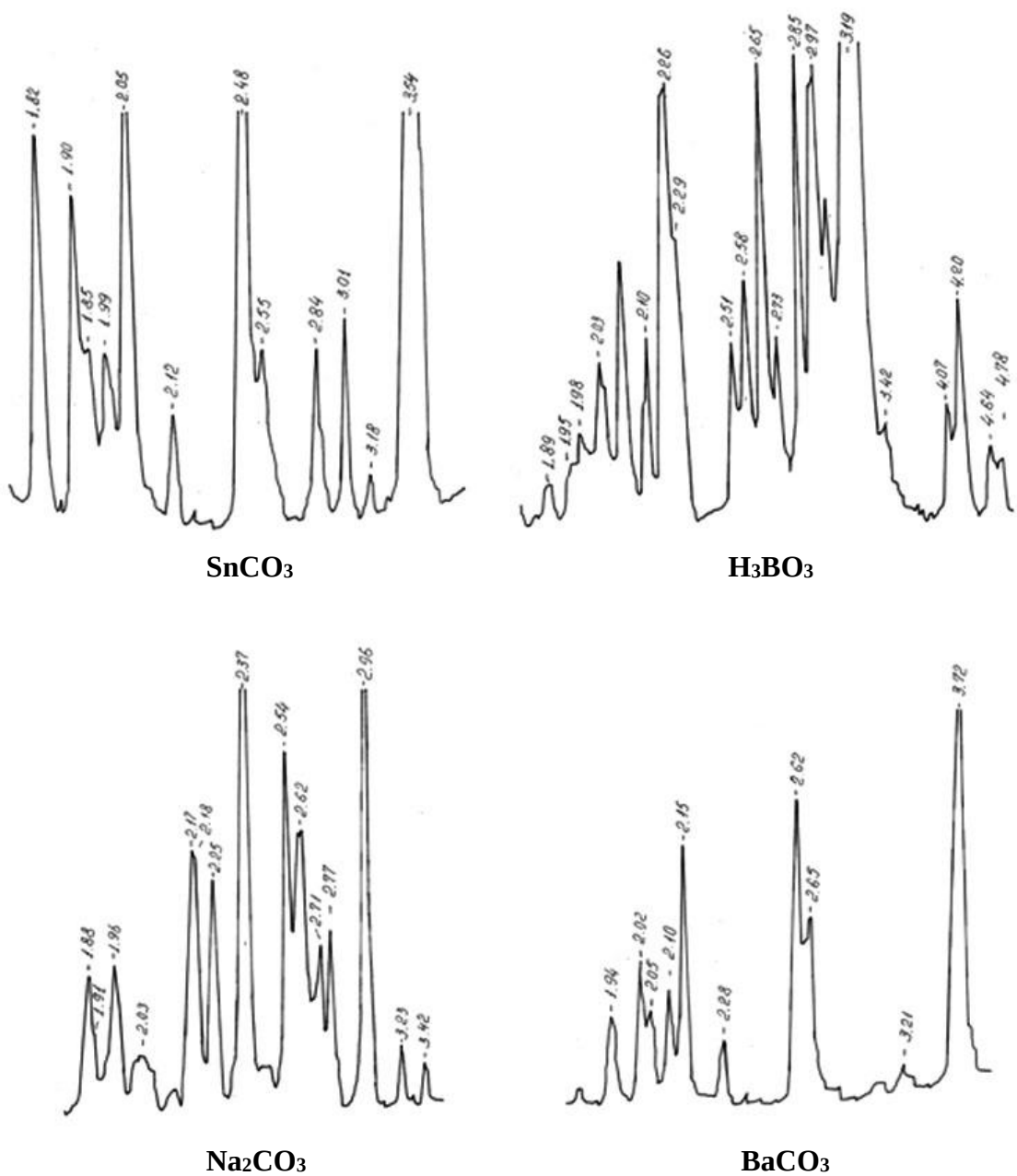
2.6.2. კომპოზიციების რენტგენოფაზური კვლევა

კვლევის ობიექტი იგივე კომპოზიციები იყო. გადაღებული იქნა გარკვეულ ტემპერატურებზე თერმულად დამუშავებული თითოეული მათგანი. თერმული დამუშავების ცალკეულ ტემპერატურამდე ობიექტის „მიყვანა“ დიფერენციალურ-თერმულ ანალიზში გამოყენებული გახურების რეჟიმთან მიახლოებული სიჩქარით ხორციელდებოდა. კომპოზიციებში მიმდინარე პროცესებზე მასის გავლენის გათვალისწინების მიზნით, გარკვეული ტემპერატურის მიღწევისას 30-45 წუთიანი დაყოვნების შემდეგ კომპოზიტი სცილდებოდა თბურ აგრეგატს და გაცივებისა და შესაბამისი მომზადების შემდეგ მიმდინარეობდა მიღებული პროდუქტის რენტგენოფაზური კვლევა. ჩაითვალა მოზანშეწონილად თითოეული კომპოზიციისა და თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების დიფრაქტოგრამების ცალ-ცალკე წარმოდგენა და განხილვა.

2.6.2.1. საწყისი მასალების დიფრაქტოგრამების განხილვა

იმის მიუხედავად, რომ საინფორმაციო წყაროებში გამოყენებული საწყისი მასალების რენტგენომეტრიკული მონაცემები არსებობს, მიზანშეწონილად ჩავთვალეთ გადაგველო 5-დან ოთხი მასალის დიფრაქტოგრამა (ნახ. 17), რათა დარწმუნებული ვყოფილიყავით კვლევის მოთხოვნებთან ამ სინთეზურ მასალათა შესაბამისობაში[117].

რაც შეეხება გამოყენებულ კვარცის ქვიშას, მის დიფრაქტოგრამას არ წარმოვადგენთ, რადგან ბუნებრივი წარმომავლობისაა და მრავალჯერ არის განხილული.



ნახ. 17. SrCO₃-ს, Na₂CO₃-ს, H₃BO₃-სა და BaCO₃-ს დიფრაქტოგრამები

როგორც აღმოჩნდა, ყველა მასალა კარგ შესაბამისობაშია მათ მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებთან, რაზედაც მიგვითითებს ცხრილ 24-ში მოყვანილი თითოეული მასალის მახასიათებელი სამი ძირითადი $d_{\alpha/n}$ -ხაზის შედარება დიფრაქტოგრამებზე წარმოდგენილებთან.

რაც შეეხება კვარცის ქვიმას, მისთვის დამახასიათებელი $d_{\alpha/n}$ -ხაზები შეესაბამება β - SiO₂-სას (3.34₁₀; 4.24₅; 2.45₅; 2.28₅; 2.12₅; 2.23₄; 1.98₅; 1.81₉).

ცხრილი 24. რიგი ნაერთთა რენტგენომეტრული სამი ძირითადი რეფლექსი

Nc-კარც.ს. (18-1208)		NcH-თერმონატი (8-816)		S'c-სტრონციანი (5-0418)		B'c-ვიტერიტი (5-0378)		H ₃ B-სასოლინი (25-1509)		H ₃ B-სასოლინი (20-1444)		H ₃ B-სასოლინი (23-1034)	
d α /n	I	d α /n	I	d α /n	I	d α /n	I	d α /n	I	d α /n	I	d α /n	I
2.97	10	2.77	10	3.54	10	3.72	10	4.20	10	3.19	10	3.19	10
2.37	10	2.75	6	2.45	7	3.67	5	3.07	10	2.67	6	2.67	8
2.55	7	2.37	6	2.05	5	2.15	5	4.78	3	2.26	4	2.30	4

* შესაძლებელია იყოს მეტაბორატიც

2.6.2.2 კომპოზიციებისა და მათი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების დიფრაქტოგრამების განხილვა

კომპოზიციებისა და მათი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების დიფრაქტოგრამების განხილვამდე მიზანშეწონილად ვთვლით შევჩერდეთ საკითხებზე, რომლებიც გასათვალისწინებელია ოთხივე კომპოზიციის ანალიზისას. ეს ეხება კვლევის შემდეგ მეთოდოლოგიური და ზოგადი ხასიათის მქონე მოვლენებისადმი მიძღვნილ საკითხებს:

- კვლევის შედეგები წარმოდგენილია თითოეული კომპოზიციის ოთახისა და თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების დიფრაქტოგრამებით;

- ოთხივე კომპოზიციის თერმული დამუშავება წარმოებდა 573, 773, 973, 1173-სა და 1373K ტემპერატურებზე;

- დიფრაქტოგრამების წაკითხვა-განხილვისას აქტიურად გამოიყენებოდა არსებული ინფორმაცია [110, 115-117].

რაც შეეხება ზოგად მოვლენებს, არ შეიძლება არ აღინიშნოს, რომ კალცინირებული სოდის გამოვლინების ხარისხი ოთხივე კომპოზიციაში დაბალია – დიფრაქტოგრამებზე ამ ინგრედიენტებისთვის დამახასიათ-

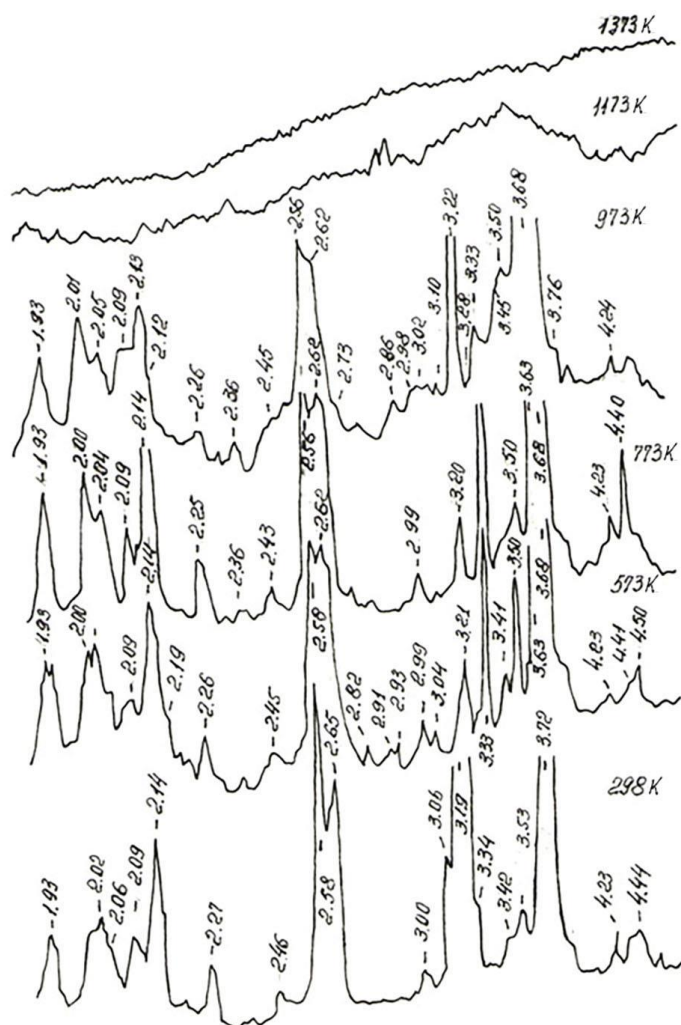
ბელი $d_{\alpha/n}$ -ხაზების ინტენსიურობა მოსალოდნელზე მნიშვნელოვნად ნაკლებია. ჩვენი აზრით, ამის მიზეზად შეიძლება დასახელდეს სოდის მარცვლების რენტგენოფაზური ანალიზისთვის დაუშვებელ ზომამდე დაყვანა და მისი მიდრეკილება კომპოზიციის სხვა ინგრედიენტების მარცვლების ზედაპირზე თხელი აფსკების სახით განლაგებისადმი. ორივე ამ მოვლენას ხელს უწყობს, კომპოზიციების მომზადებისას ერთგვაროვანი მასის მომზადების მიზნით ჩვენს მიერ გამოყენებული არევის მეთოდი.

№9 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები. მე-9 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები წარმოდგენილია ნახაზ 18-ზე. ოთახის ტემპერატურაზე (298K) აღნიშნული კომპოზიციის დიფრაქტოგრამა საკმაო სიმკვეთრით გამოსახავს მასში შემავალი კომპონენტებისთვის დამახასიათებელ $d_{\alpha/n}$ -ხაზებს, რასაც ადასტურებს ამ ხაზების შედარება 2.6.2.1-ში მოყვანილ ინფორმაციასთან.

573K-ზე თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტის დიფრაქტოგრამა ერთსახად გამოსახავს ბორის მჟავის დამახასიათებელი $d_{\alpha/n}$ -ხაზების თითქმის სრულ გაქრობას. ეს შეიძლება იყოს ბორის მჟავის გარდაქმნებითა და მისი თერმული დაშლის შედეგად მიღებული პროდუქტის (ძირითადად HBO_2 -ის) ურთიერთქმედებით კომპოზიციის სხვა კომპონენტებთან.

როგორც ჩანს, H_3BO_3 -ის $d_{\alpha/n}$ -ხაზების გაქრობის მიზეზად მისი გარდაქმნის მიჩნევა არ იქნება კორექტული. კარგადაა ცნობილი, რომ H_3BO_3 „წყვეტს“ არსებობას კრისტალურ მდგომარეობაში 443K-ზე, ხოლო HBO_2 – 449K-ზე. ამ ტემპერატურების ზემოთ სისტემაში თხევადი ფაზის გამოჩენაა მოსალოდნელი, რასაც დიფრაქტოგრამა უმნიშვნელოდ, მაგრამ მაინც აფიქსირებს.

მაშასადამე, კომპოზიციის ბორშემცველი კომპონენტის სხვა კომპონენტებთან ურთიერთქმედების დაშვება ლოგიკურად გამართული ვარაუდია, მეტადრე თუ გავითვალისწინებთ 573K-ზე დამუშავებული კომპოზიციის პროდუქტის დიფრაქტოგრამაზე მომხდარ ცვლილებებს. აღვნიშნოთ რიგი მათგანი:



ნახ. 18. №9 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები

- BaCO_3 -ისთვის დამახასიათებელი მაქსიმალური $d_{\alpha/n}$ -ხაზი (3.72) იცვლის კონფიგურაციას – იგი ორ ხაზად იცვლება (3.68 და 3.63);
- SrCO_3 -ის მაქსიმუმის (3.53) ინტენსიურობა მკვეთრად იზრდება და ღებულობს დისკრეტულობას;
- Na_2CO_3 -ის მაქსიმუმიც (2.99) ხდება დისკრეტული;
- H_3BO_3 -ის მაქსიმალური $d_{\alpha/n}$ -ხაზის ნაცვლად (3.19) „გაჩნდა“ ახალი (3.21).

ჩვენს ხელთ არსებული რენტგენომეტრული განმსაზღვრელების მიერ შედეგად დადგინდა, რომ 573K-ზე შესაძლებელია წარმოიქმნას $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, რომელსაც ახასიათებს შემდეგი $d_{\alpha/n}$ -ხაზები (აიღება 5(50)-ზე მეტი ინტენსიური ხაზები): 3.41(63); 3.22(100); 3.04(78) [117, 20-527]. ამ ნაერთის გარდა ფიქსირდება რიგი $d_{\alpha/n}$ -ხაზები, რომლებიც მიუთითებენ

სხვა ნატრიუმის ბორატების წარმოქმნასაც, მაგალითად $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, რომლის ძირითადი რეფლექსებია 4.41(100); 3.41(60); 2.93(60); 2.91(60); 2.83(80); 2.27(60); 2.19(60); 72.06(60) [117, 22-135].

ამ ტემპერატურაზე Sr-ისა და Ba-ის ბორატების წარმოქმნის დასაწყისის გამოორიცხვა არ შეიძლება, თუმცა ამ ნაერთთა $d_{\alpha/n}$ -ხაზები იმდენად სუსტებია, რომ ზემოთ გამონათქვამი ვარაუდად თუ ჩაითვლება.

მომდევნო (773K) ტემპერატურაზე მიღებული პროდუქციის დიფრაქტოგრამა წინამორბედისგან თითქმის არ განსხვავდება, თუ არ მივიღებთ მხედველობაში დიფრაქტოგრამის დიდკუთხიან უბანში რეფლექსების ინტენსიურობის გაზრდას, ხოლო ხოლო დანარჩენ ადგილებში მათ შემცირებას.

შემცირება, როგორც ჩანს გამოწვეულია ნატრიუმის ბორატებისა და SiO_2 -ის მონაწილეობით ევტექტიკების წარმოქმნასთან. მაგალითად, შესაძლებელია $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{L}$ ევტექტიკის წარმოქმნა (793K). ისიც შესაძლებელია, რომ მზარდი თხევადი ფაზის პირობებში სხვა მოვლენები განვითარდეს. ადრეულ ტემპერატურულ უბანში წარმოქმნილი ევტექტიკებით და B_2O_3 -ის დნობით (723K) გამოწვეული თხევადი ფაზის ზრდას დაემატოს ევტექტიკებით წარმოქმნილიც.

ამ ევტექტიკათა შორის შეიძლება იყოს ისეთებიც, რომელთა წარმოქმნას 773K-ზე რამდენადმე მაღალი ტემპერატურა სჭირდება, მაგალითად ევტექტიკა $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{L}$ (803K).

რაც შეეხება 4.50-4.15Å უბანში რეფლექსების ზრდას, იგი ერთის მხრივ, როგორც ჩანს, SiO_2 -ის ინდივიდუალური გამოსახვის შედეგია ($d_{\alpha/n}=4.23\text{\AA}$), რასაც ადასტურებს ამ ოქსიდის ძირითადი რეფლექსის გაძლიერება ჯერ კიდევ 573K-ზე ($d_{\alpha/n}=3.34\text{\AA}$), ხოლო ($d_{\alpha/n}=4.40\text{\AA}$), შესაძლოა, წყალშემცველი ბორატების წარმოქმნისა.

კვლავ დავუბრუნდეთ BaCO_3 -ის უმთავრესი რეფლექსის (3.72) „გარდაქმნას“ 3.68 Å -ის ტოლ სიბრტყეთაშორის რეფლექსში, რაც მკაფიოდ შეინიშნება უკვე 573K-ზე და რჩება უცვლელი მე-9 კომპოზიციაში მყარი (კრისტალური) ფაზების არსებობის მთელ ტემპერატურულ უბანში. ამის

ორი მიზეზი შეიძლება არსებობდეს. პირველი შეიძლება დაკავშირებული იყოს რეფლექსის ფიქსირების ან არეკვლის კუთხეების სიბრტყეთაშორის მანძილებში გადაყვანის დროს დაშვებულ ცდომილებებთან. მეორე მიზეზად შეიძლება დასახელდეს BaCO_3 -ის უკვე აღნიშნული დისოციაციის თავისებურებები (იხილე გვ. 91) ან საწყის მასალაში $\text{BaO} \cdot \text{BaCO}_3$ -ის მინარევების სახით არსებობა. ერთში, ჩვენი აზრით, ეჭვის გაჩენა, რომ ეს ხაზი (3.68) ბარიუმის კარბონატს არ ეკუთვნის ლოგიკას მოკლებულია, რადგან მისი ინტენსიურობა თერმული დამუშავების ტემპერატურის ზრდით მცირდება. ანალოგიური მოსაზრებები მართებულია SrCO_3 -ის მიმართებაშიც, მისი დერივატოგრამაც აფიქსირებს მისთვის ძირითადი რეფლექსის სიდიდის შეცვლას $3.54\text{\AA}$ -დან $3.50\text{\AA}$ -მდე.

973K-ზე დამუშავების შედეგად მცირდება არა მხოლოდ Sr-ისა და Ba-ის კარბონატების რეფლექსები, არამედ SiO_2 -საც. ეს მიგვითითებს, რომ 773-973K ინტერვალში ვითარდება დასახელებულ კომპონენტებს შორის ურთიერთქმედება. ამავე ინტერვალში Na-ის კარბონატისა და კვარცის ქვიშას შორის ურთიერთქმედებაა მოსალოდნელი, ისევე როგორც ურთიერთქმედებანი, რომელთა შედეგი რთული ბორსილიკატები და სილიკატებია. მაგრამ, ძირითად ფაზებად ჯერ კიდევ დაუშლელი და ურთიერთქმედებაში არშესული BaCO_3 ($d_{\alpha/n}$ 3.68; 2.62; 2.56; 2.13), SrCO_3 ($d_{\alpha/n}$ 3.50; 3.45; 2.86; 2.45; 2.06) და SiO_2 ($d_{\alpha/n}$ 4.24; 3.33; 2.26; 2.12; 1.93)-ია. მათ გარდა არის მინიშნება, რომ უნდა იყოს $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($d_{\alpha/n}$ -ხაზები: 3.75; 3.25), $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d_{\alpha/n}$ -ხაზები: 3.28; 2.98; 3.24), $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d_{\alpha/n}$ -ხაზები: 3.42; 3.33; 3.10), $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($d_{\alpha/n}$ -ხაზები: 3.62; 3.33; 2.44) და სამმაგი სილიკატი $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{Si}_2\text{O}_6$ ($d_{\alpha/n}$ -ხაზები: 3.68; 3.33; 2.73; 2.20). იქმნება შთაბეჭდილება, რომ ზემოაღნიშნული ნაერთები მხოლოდ იწყებენ წარმოქმნას, რის გამოც მათი ზუსტი იდენტიფიცირება გართულებულია.

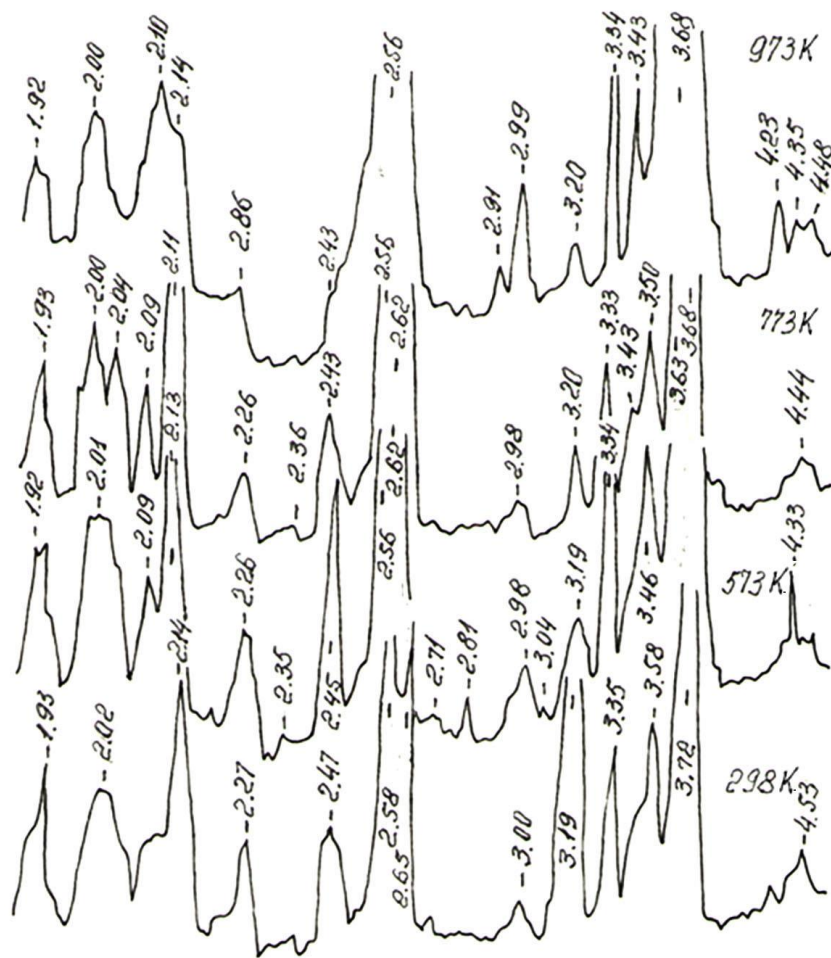
ისიც აღსანიშნავია, რომ დაწყებული 573K-დან შეიმჩნევა „გალოს“ წარმოქმნა დიფრაქტოგრამაზე, რაც დაკავშირებული უნდა იყოს 444-973K-ის ინტერვალში ამორფული ფაზის მატებასთან.

მოსალოდნელი იყო ტემპერატურის გაზრდისას კომპოზიციაში 973K-ზე წარმოქმნილი ფაზათა საბოლოოდ ჩამოყალიბება და ამორფულ ფაზაში გადასვლა. სწორედ ამ მოვლენების შედეგია ის, რომ 1173K-ზე დიფრაქტოგრამა რენტგენამორფულია და შეიმჩნევა უმნიშვნელო რეფლექსები, რომლებიც, როგორც სჩანს, მნელდნობადი ნაერთების ამორფულ ფაზაში არასრული გადასვლის გამოძახილია.

№10 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები. განსახილველი კომპოზიცია დაგეგმარებულია იმავე ინვარიანტული წერტილებით როგორც წინამორბედი. მათ შორის განსხვავება იმაშია, რომ შეიცვალა ამ წერტილთა შემცველობა (თანაფარდობა) - $S'B'S_2$ -სა და NS_2 ოდენობა გაიზარდა (40-40 მას.%), ხოლო $B'B_2$ -ისა შემცირდა (20მას%). ამაზე გამოიწვია კალცინირებული სოდის გაზრდა ~5მას.წ-ით, $S'C$ -სა ~4მას.წ-ით, კვარცის ქვიშისა ~10მას.წ-ით, ხოლო $B'C$ -ს შემცირება ~12მას.წ-ით და H_3B -ის ~19მას.წ-ით.

ამ ცვლილებებითაა გამოწვეული კომპოზიციის შემადგენლებისთვის დამახასიათებელი რეფლექსების ინტენსიურობის სიდიდეების შეცვლა დაუმუშავებელ მე-10 კომპოზიციის დერივატოგრამაზე (ნახ. 19).

573K-ზე დაუმუშავებამ კომპოზიციაში გამოიწვია, მე-9 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამაზე დაფიქსირებულთან შედარებით, როგორც მსგავსი, ისე რამდენადმე განსხვავებული რეფლექსების გამოჩენა. მსგავსია, მაგალითად, $B'C$ -ს ძირითადი რეფლექსის სიდიდის შემცირება 0.04Å-ით, ხოლო $S'C$ -ს შემთხვევაში 0.02Å-ით. დასაშვებ ზღვრებში იცვლება სხვა რეფლექსების სიდიდეებიც. არ უნდა დაგვავიწყდეს, რომ მოცემულ ტემპერატურაზე მყარფაზა რეაქციები თხევადი ფაზის გარეშე და მის თანაობისას მხოლოდ იწყება. ამ შემთხვევაშიც H_3BO_3 -ის გარდაქმნებისა და ძირითადად Na_2CO_3 -თან რეაგირების გამო მოსალოდნელია სხვადასხვა სტექიომეტრიის Na-ის ბორატები, რის გამოც ბორისშემცველი შემადგენელი სრულად უნდა დაიხარჯოს. ამიტომ ამ ტემპერატურაზე დაფიქსირებული და მასთან მიახლოებული $d_{\alpha/n}$ -ხაზები სხვა ნაერთებს უნდა ეკუთვნოდნენ. მაგალითად, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot H_2O$ -სათვის დამახასიათებელია 3.58(10) და 2.17(9) $d_{\alpha/n}$ -ხაზები, ხოლო $Na_2O \cdot 4B_2O_3$ -სათვის - 4.49(8); 4.07(8); 3.16(8) და 3.26(10).

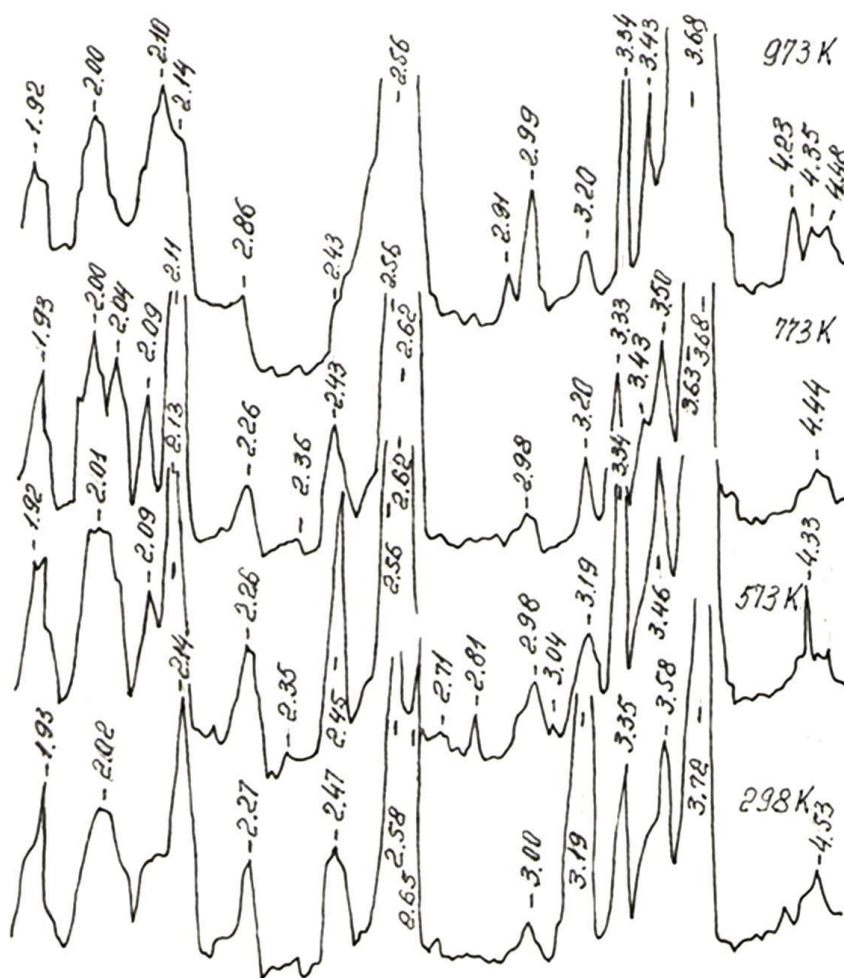


ნახ. 19. №10 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები

ამ კომპოზიციაში მოვლენათა განვითარება ისეთივე უნდა იყოს როგორც წინამორბედში და თუ განსხვავდება, ისიც არა თვისებრივად. ამაზე მიგვითითებს მე-9 და მე-10 კომპოზიციების სხვადასხვა ტემპერატურებზე დამუშავებით მიღებული პროდუქტების დიფრაქტოგრამების შედარება.

როგორც ამას დიფრაქტოგრამები გვიჩვენებენ, ორივე კომპოზიციის კრისტალური მდგომარეობიდან ამორფულში გადასვლის ძირითადი ტემპერატურული ინტერვალია 973-1171K. ამ ინტერვალში ძირითადად ფორმირდება სისტემის სილიკატური ნაწილი – მიმდინარეობს ადრე წარმოქმნილ ნაერთთა, ძირითადად ბორატული ნაწილის დნობა, ევტექტიკების წარმოქმნა და ძნელდნობად ნაერთთა გახსნა თხევად ფაზაში.

№27 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები. კომპოზიცია დაგეგმარებულია ხუთკომპონენტის სისტემაში შემავალი სამი ინვარიანტული წერტილის შერწყმით: $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (30 მას%) + $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (60 მას%) + $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (10 მას%). იგი სხვა კომპოზიციასთან შედარებით გამოირჩევა კვარცის ქვიშის (SiO_2 -ის) მაღალი შემცველობით. ეს გარემოება დიფრაქტოგრამაზე გამოისახება მკაფიოდ გამოხატული SiO_2 -ისათვის დამახასიათებელი $d_{\alpha/n}$ -ხაზებით (ნახ. 20).



ნახ. 20. №27 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები

ნახ. 20-ზე მოყვანილ თერმულად დამუშავებულ პროდუქტთა დიფრაქტოგრამებს შორის საკმაოდ დაჯერებულობით შეიძლება ვიმსჯელოთ 973K-ზე მიღებული პროდუქტის ფაზურ შედგენილობაზე. ამ დიფრაქტოგრამაზე მკაფიოდ ფიქსირდება კომპოზიციის სხვა შემადგენლებთან ურთიერთქმედებაში არშესული BaCO_3 -ის, SrCO_3 -ისა და

SiO₂-ისთვის დამახასიათებელი რეფლექსები. მათ გარდა შეიძლება ვიმსჯელოთ სამმაგნაერთის 3BaO · 3B₂O₃ · 2SiO₂-ის ($d_{\alpha/n}$ -ხაზები: 3.95; 3,69; 3.28; 2.96; 2.83; 2.49), უკვე ხსენებული ნატრიუმის დისილიკატისა და სტრონციუმის დიბორატის SrO · 2B₂O₃-ის ($d_{\alpha/n}$ -ხაზები: 2.67; 2.01; 2.75) არსებობაზე.

რაც შეეხება სხვა ტემპერატურებზე თერმულად დამუშავებული პროდუქტების დიფრაქტოგრამებს, მათი გამოყენებით თითოეულ ტემპერატურაზე მიღებული კომპოზიტების ფაზური შედგენილობის შესახებ მსჯელობა ვარაუდის დონეზეა შესაძლებელი. ერთი რამ კი ცხადია, რომ 573K-ზე ბორის მჟავა თითქმის სრულად ქრება. ის ფაქტი, რომ იგი სრულად იშლება, ნაწილობრივ დნება, წარმოქმნის დაბალტემპერატურულ ევტექტიკებს დაშლის შედეგად მიღებულ პროდუქტებთან და ამავდროულად იწყებს შესვლას ურთიერთქმედებაში სხვა კომპონენტებთან (პირველ რიგში Na₂CO₃-თან), იწვევს გარკვეულ ცვლილებებს დიფრაქტოგრამაზე, რომლებიც გამოისახება ძირითადად კომპოზიციის კომპონენტთა რეფლექსების ინტენსიურობის შემცირებით ან გაზრდით. შეცვლის მიმართულება იკვეთება იმის შესაბამისად, თუ რამდენად მარტივდება ან რთულდება კომპოზიტის ფაზური შედგენილობა.

მაგალითად, SiO₂-ის რეფლექსები ძლიერდება ბორშემცველი კომპონენტის გაქრობის გამო, იზრდება კალცინირებული სოდის გამოსახვის სიმკვეთრე, რადგან კომპოზიციაში სხვა კომპონენტების მარცვლებზე განაწილებული Na₂CO₃, როგორც ჩანს შედის ამ მარცვლებთან ურთიერთობაში და იძლევა ახალ წარმონაქმნებს (შესაძლოა ჯერ კიდევ არასრულად ფორმირებულებს). ასეთი პროცესის შედეგს შეიძლება მივაწეროთ დიფრაქტოგრამებზე 3.93Å-სა და 2.45Å-ს, 4.41Å-სა და 2.84Å-ს და სხვა სიბრტყეთაშორისი მანძილების გამოჩენა, რომლებიც ნატრიუმის ბორატებს შეიძლება მივაკუთვნოთ.

773K-ზე დამუშავებით მიღებული პროდუქტის დიფრაქტოგრამა, როგორც ჩანს Na₂O·2SiO₂-ის გამოჩენის გამო 2.43Å სიბრტყეთაშორის

მანძილის ინტენსიურობის ზრდით პასუხობს. ეს რეფლექსი ერთდროულად SrCO_3 -სა და ახლად წარმოქმნილ ნატრიუმის დისილიკატს ეკუთვნის. ამაზე ახლო მდებარე ორი რეფლექსიც მეტყველებს ($3.94\text{\AA}$ და $3.97\text{\AA}$). მის გარდა ამ ტემპერატურაზე კვლავ ნატრიუმის ბორატების ხაზებიცაა.

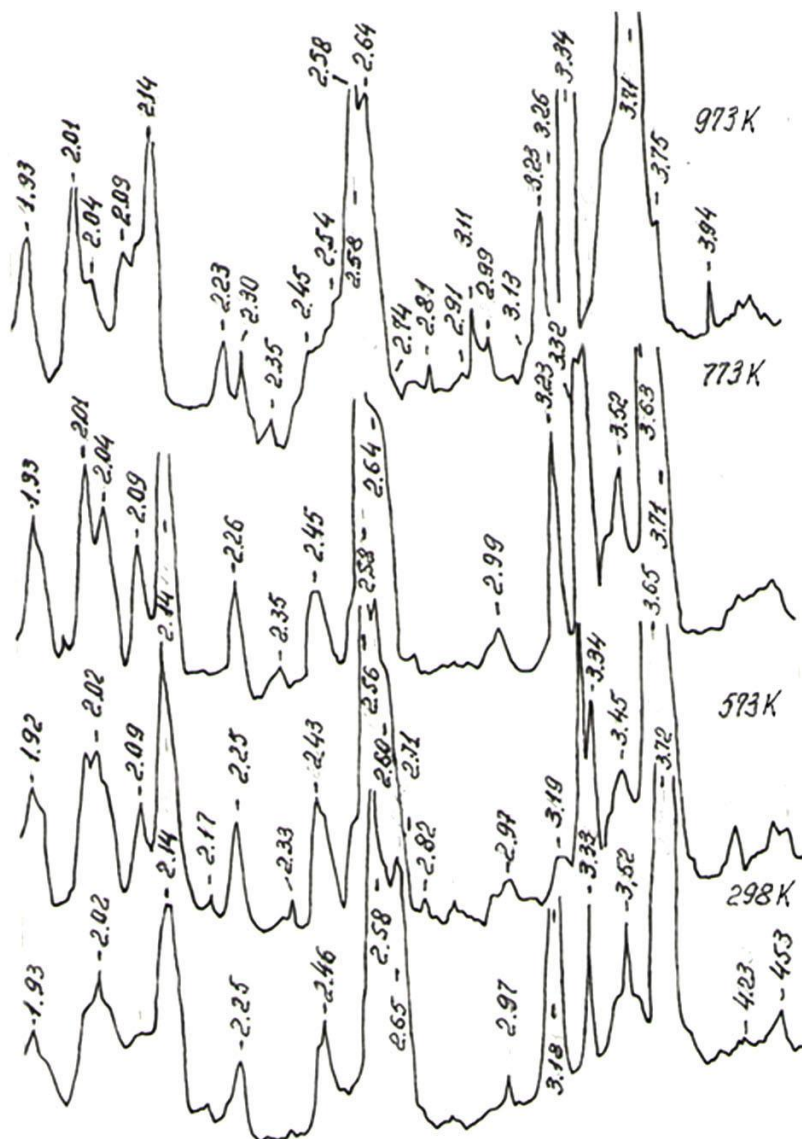
როგორც ირკვევა, ამ შემთხვევაშიც ძალაშია კომპონენტთა ურთიერთქმედების (ქცევის) იგივე თანმიმდევრობა, რაც ადრე. განსხვავება იმაშია, რომ სტრონციუმის კარბონატი სრულად იხარჯება სამმაგი ნაერთის წარმოქმნისას.

№32 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები. კომპოზიცია ორი თავისებურებით გამოირჩევა. პირველი მათგანი ისაა, რომ იგი შექმნილია ხუთკომპონენტიანი სისტემის ორი სხვადასხვა სამკომპონენტიანი სისტემის ინვარიანტული წერტილებით – $(\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ და $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ და ერთ ორკომპონენტიანისა ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$). ამიტაა გამოწვეული მეორე თავისებურება – ამ კომპოზიციაში მინიმალური ოდენობითაა ბორის მჟავა (10.61 მას.%).

კომპოზიციის დაგეგმარების თანახმად ამორფულ მდგომარეობაში სრულ გარდაქმნამდე დიფრაქტოგრამაზე უნდა დაფიქსირდეს ნავარაუდევ ნაერთთა რენტგენომეტრული რეფლექსები. მათი სიდიდეები მით მეტად უნდა მიუახლოვდნენ რეალურად გამოსახულებს, რაც უფრო ახლოა ამ ნაერთთა დნობის ტემპერატურები ამორფულ ფაზაში სრული გადასვლის ტემპერატურასთან.

ჩვენს შემთხვევაში, როგორც დადგინდა თეორიული გათვლებითა და ექსპერიმენტით, კომპოზიციის სრული გადასვლა ამორფულ ფაზაში უნდა მოხდეს $\sim 1200\text{K}$ -ზე. აქედან გამომდინარე 973K -ზე მოსალოდნელია ზემოაღნიშნულ ნაერთთა არსებობის ნიშნები. თუ ეს ასეა, მაშინ ამ ტემპერატურაზე დამუშავებული კომპოზიციის დიფრაქტოგრამაზე უნდა დაფიქსირდეს შესაბამისი რეფლექსები.

973K-ზე კომპოზიციის დიფრაქტოგრამაზე (ნახ. 21) მართლაც შეინიშნება ამგვარ ნაერთთა რეფლექსები. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -ისთვის დამახასიათებელია [84]-ის მიხედვით 3.76 (10.0); 3.25(10.0); 3.27(10.0); 3.21(9.0); 2.96(10.0); 2.55(8.0) $d_{\alpha/n}$ -ხაზები. მათთან მიახლოებული რეფლექსები დიფრაქტოგრამაზე ნათლად შეიმჩნევიან.



ნახ. 21. №32 კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები

$\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2$ -ისთვის დამახასიათებელია [117, 20-43] 3.60(3.0); 3.32(10.0); 3.13(3.0); 2.90(2.0); 2.74(3); 2.20(4.0); 2.04(2), ხოლო $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ -ისთვის 3.95(4.5); 3.69(5.5); 3.29(9.0); 3.09(10.0); 2.96(10.0); 2.82(6.0); 2.50(5.0) [117, 15-862]. ოლი დასადგენია, რომ ამ სიდიდეების ან მათთან დაახლოებული რეფლექსები ჩვენს შემთხვევაშიცაა. მართალია

მათი ინტენსიურობა სუსტია, მაგრამ ლოგიკურია დავუშვათ, რომ პირველი მათგანი ადრინდელ ტემპერატურაზეა წარმოქმნილი, ხოლო მომდევნო ორი იწყებს ფორმირებას (მიუხედავად იმისა, რომ ჯერ კიდევ არის ურთიერთქმედებაში „დაუხარჯავი“ BaCO_3 და SiO_2).

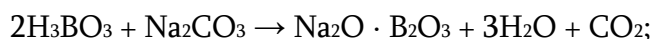
ბორის მჟავის ნაკლებობა ძირითადად იმაში გამოისახება, რომ დაბალტემპერატურული ურთიერთქმედებების შედეგად ძირითადად ბორით „ღარიბი“ ნაერთები წარმოიქმნება. ამის დასტურია 573K-ზე მიღებული კომპოზიტის დიფრაქტოგრამაზე 3.45; 2.82; 2.65; 2.33; 2.25; 2.17; 2.01 $d_{\alpha/n}$ -ხაზების არსებობა, რომლებიც ნატრიუმის მეტაბორატს შეესაბამებოდა [119, 125].

დაბალ ტემპერატურებზე ბორშემადგენელის ნაკლებობის გამო, თხევადი ფაზის წარმოუქმნელობის მიზეზით, სილიკატების წარმოქმნის პროცესი უფრო მაღალ ტემპერატურებზე მიმდინარეობენ. ამის მაჩვენებელია 773K-სა და 973K-ზე დამუშავებით მიღებული კომპოზიტების დიფრაქტოგრამები.

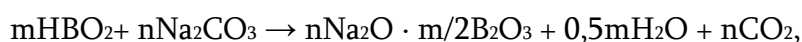
2.6.2.3. დიფრაქტოგრამების განხილვის შედეგების განსჯა

რენტგენოფაზურმა ანალიზმა წარმოაჩინა პროცესები, რომლებიც შეიძლება მიმდინარეობდეს თერმული დამუშავების ამა თუ იმ ტემპერატურათა შორის ინტერვალში, შესაბამის ტემპერატურაზე მიღებული პროდუქტის ფაზური შედგენილობის მიხედვით.

298-573K ინტერვალში, როგორც ირკვევა, ძირითადად ბორის მჟავისა და მისი დაშლის პროდუქტების Na_2CO_3 -თან ურთიერთქმედებაა შესაძლებელი:



ზოგადად შეიძლება აღნიშნული ბორატების გამოსახვა შემდეგი განტოლებებით:

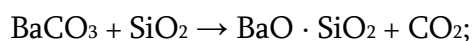
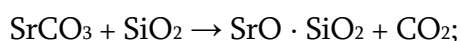
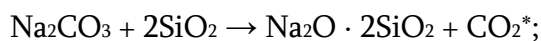
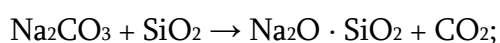


სადაც m შეიძლება იცვლებოდეს 2-დან 9-მდე, $n = 1$.

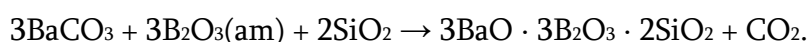
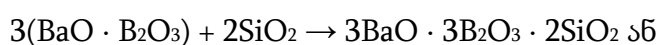
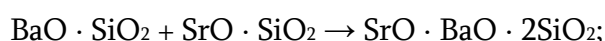
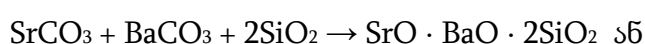
კალცინირებულ სოდასთან შედარებით ბორის მჟავის მნიშვნელოვანი შემცველობისას ძირითადად უხვბორიანი ბორატები წარმოიქმნებიან, ხოლო უხვსოდიან კომპოზიციებში ან მეტა, ან უხვკათიონიანი ბორატები.

ირკვევა ისიც, რომ ბორშემცველი მასალის საკმარისი რაოდენობისას 573-773K ინტერვალში იწყება და ვითარდება ურთიერთქმედება კრისტალურ B_2O_3 -სა და ორვალენტიანი კათიონის კარბონატებს შორის. 723K-ზე ზემოთ კი ურთიერთქმედებაში ამორფულმა ბორის ოქსიდმაც შეიძლება მიიღოს მონაწილეობა.

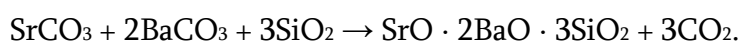
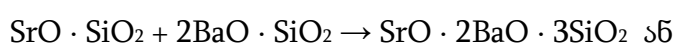
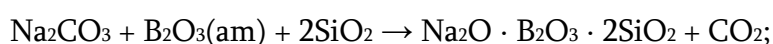
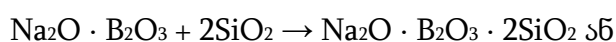
773-973K ინტერვალში იწყება და ვითარდება მარტივი და რთული სილიკატების წარმოქმნა შემდეგი განტოლებების თანახმად:



შესაძლოა



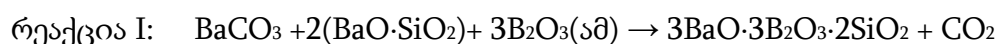
არ არის გამორიცხული ამ ინტერვალში დაიწყოს და 973K-ზე მეტ ტემპერატურებზე ჩამოყალიბდეს გარდა მითითებული სამმაგნაერთებისა სხვებიც, მაგალითად:



* უპირატესად მიმდინარეობს $Na_2O + SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot 2SiO_2$

ზემოთ ჩამოთვლილი რეაქციების მიმდინარეობის თერმოდინამიკური შესაძლებლობა არა ერთხელ იქნა შემოწმებული, როგორც რიგი ავტორების, ისე ჩვენს მიერ. გამონაკლისი $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ -ის მიღების რეაქციაა, რომლის სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრებიც კი არ აღმოჩნდა დადგენილი [102].

გამოვიყენეთ რა შემოთავაზებული სტრუქტურულ ინგრადიენტთა ადიტიური სისტემის მეთოდი, დადგენილი იქნა ამ ნაერთის $\Delta H_{f,298}^\circ$, $\Delta G_{f,298}^\circ$, S_{298}° და $C_{p,298}$ -ის სიდიდეები სტრუქტურულ ინგრადიენტებად $3(\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$ და 2SiO_2 -ის გამოყენებით [125]. მათი სიდიდეები შემოთავაზებული ორი რეაქციის შედეგად მიღებული პროდუქტის ქვემოთაა ნაჩვენები. ამ რეაქციებით ჩვენ გამოთვლილი სიდიდეების რეალობასთან მიახლოების ხარისხს ვამოწმებდით. შემოწმების შედეგები მოიტანება ცხრილ 25-ში.

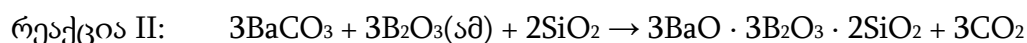


$$\Delta H_{f,298}^\circ \quad -291.13 \quad -778.36 \quad -899.52 \quad -1829.42 \quad -94.05$$

$$\Delta G_{f,298}^\circ \quad -272.20 \quad -738.16 \quad -847.80 \quad -1728.18 \quad -94.26$$

$$S_{298}^\circ \quad 26.80 \quad 53.60 \quad 55.80 \quad 119.78 \quad 51.07$$

$$C_{p,298} \quad 21.04 \quad 53.99 \quad 44.49 \quad 99.29 \quad 8.87$$



$$\Delta H_{f,298}^\circ \quad -873.90 \quad -899.84 \quad -435.50 \quad -1829.42 \quad -282.15$$

$$\Delta G_{f,298}^\circ \quad -816.60 \quad -847.80 \quad -409.50 \quad -1728.78 \quad -282.78$$

$$S_{298}^\circ \quad 80.40 \quad 55.80 \quad 20.00 \quad 119.78 \quad 153.06$$

$$C_{p,298} \quad 63.12 \quad 44.49 \quad 21.20 \quad 99.29 \quad 26.61$$

ცხრილი 25. რეაქციათა გათვლის შედეგები

რეაქციის №	რეაქციის თერმოდინამიკური პარამეტრები			$\Delta G_{298,r}^\circ(\text{გ.კ.})$ კკალ/მოლი	$\Delta G_{298,r}^\circ =$ $\Delta G_{298,r}^\circ(\text{h}) -$ $\Delta G_{298,r}^\circ(\text{გ.კ.})$	$\Delta G_{T,r}^\circ = f(T)$ კკალ/მოლი	შენიშვნა
	$\Delta H_{298,r}^\circ$ კკალ/ მოლი	$\Delta G_{298,r}^\circ(\text{h})$ კკალ/ მოლი	$S_{298,r}^\circ$ კკალ/ (მოლი·K)				
I	45.71	35.18	0.04002	33.78	$\pm 4\%$	$45.71 -$ $0.04002 \cdot T =$ $\Delta G_{T,r}^\circ$	$\Delta G_{f,298}^\circ(\text{h})$ - ჰესის კანონის მიხედვით; $\Delta G_{f,298}^\circ(\text{გ.კ.})$ - გამაერთიან- ებული კანონის მიხედვით
II	97.67	62.94	0.11664	62.89	$\pm 1\%$	$45.71 -$ $0.1166 \cdot T =$ $\Delta G_{T,r}^\circ$	

კომპოზიციებში ტემპერატურის ზრდით ამორფული (თხევადი) ფაზის ოდენობის გაგება ცხრილ 26-ში მოტანილი მონაცემების მიხედვით შეიძლება.

არ შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ცხრილ 26-ში მოტანილი ყველა ინვარიანტული წერტილი რეალიზდება ჩვენს მიერ შესწავლილ კომპოზიციებში, თუმცა კი დიფრაქტოგრამებით დიფიქსირებული გალოს ფარდობის თვისებრივი შეფასებით ირკვევა, რომ 298-973K ინტერვალში თხევადი ფაზის ოდენობა არ აღემატება მთელი მასის 20-30%-ს. მაშასადამე კომპოზიციის ძირითადი მასა ამორფულ მდგომარეობაში 973K-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურებზე გადადის თხევად ფაზაში.

ცხრილი 26. სისტემის ინვარიანტული წერტილები (1273K-მდე)

ტემპერატურა, K	პროცესი	ტემპერატურა, K	პროცესი
432	$H_3BO_3 + HBO_2(III) + L$; ევტექტიკა	1152	$BaO \cdot 4B_2O_3(B'B_4)$; დნობა
452	H_3BO_3 ; ინკონგრუენტული დნობა (ი.დ.)	1132	$B'B_4 + B'B_2 + L$; ევტექტიკა
452	$H_3BO_3 + HBO_2(II)$; ევტექტიკა	1173	$BaO \cdot 2B_2O_3(B'B_2)$; დნობა
454	$H_3BO_3(B_2O_3 \cdot 3 H_2O)$; დნობა	1162	$B'B_2 + B'B + L$; ევტექტიკა
474	$HBO_2(II)$; დნობა	1178	$B'B + B'_3B + L$; ევტექტიკა
449	$HBO_2(III)$; დნობა	1119	$Na_2O \cdot SiO_2(NS) + Na_2O \cdot 2SiO_2(NS_2) + L$; ევტექტიკა
449	$HBO_2(III) + B_2O_3 + L$; ევტექტიკა	1147	NS_2 ; დნობა
479	$HBO_2(II) + B_2O_3 + L$; ევტექტიკა	1066	$NS_2 + S + L$; ევტექტიკა
508	$HBO_2(I) + B_2O_3 + L$; ევტექტიკა	913	$NB + NS_2 + NS + L$; რეაქცია (ი.დ.)
733	B_2O_3 ; დნობა	793	$NB + NS_2 + NS + L$; ევტექტიკა
995	$Na_2O \cdot 2B_2O_3(NB_2) + Na_2O \cdot 3B_2O_3(NB_3) + L$; ევტექტიკა	793	$NB + NB_2 + S + L$; ევტექტიკა
1016	NB_2 ; დნობა	873	$NB_3 + S + NB_4 + L$; რეაქცია (ი.დ.)
	NB_3 ; ინკონგრუენტული დნობა	1083	$B'B_2 + B'B_4 + S + L$; ევტექტიკა
1089	NB_4 ; დნობა	1148	$B'B + B'B_2 + B'_3B_3S_2 + L$; ევტექტიკა
1013	$NB + NB_2 + L$; ევტექტიკა	1148	$B'_3B + B'B + B'S + L$; ევტექტიკა
1213	NB ; დნობა	1193	$B'B + B'S + B'_2S_3 + L$; ევტექტიკა
~1253	$SrO \cdot Ba_2O_3(S'B) + SrO \cdot 2Ba_2O_3(S'B_2) + L$; ევტექტიკა	1223	$B'_3B_3S_2 + B'S_2 + S + L$; რეაქცია (ი.დ.)
1270	$S'B_2$; დნობა	1253	$B'_3B_3S_2 + B'S_2 + B'_2S_3 + L$; რეაქცია (ი.დ.)
1282	$3BaO \cdot 3S_2O_3 \cdot 2SiO_2(B'_3B_3S_2)$; დნობა	1198	$B'B + B'S + B'_2S_3 + L$; რეაქცია (ი.დ.)

კომპოზიციათა რენტგენოფაზურმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ თეორიულად ნავარაუდევო მოვლენები ძირითადად რეალიზდება და კომპოზიციების გახურებისას მიმდინარე პროცესები შეიძლება გამოისახოს სქემით, რომელსაც ჩვენ „ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SrCO}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{SiO}_2$ სისტემის კომპოზიციებში მინაწარმოქმნის ზოგადი სქემა” ვუწოდეთ.

ხუთკომპონენტიანი სისტემის რიგ კომპოზიციებში მინაწარმოქმნის პროცესთა ზოგადი სქემა:

298-373K – პიგროსკოპული წყლის მოცილება;

383-573K – კონტიტუციური წყლის მოცილების დასაწყისი და HBO_2 -ის წარმოქმნა H_3BO_3 -გან; თხევადი ფაზის პირველი უბნების გამოჩენა H_3BO_3 -ის ნაწილის დნობისა, $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HBO}_2 + \text{L}$ და $\text{HBO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{L}$ ევტექტიკების წარმოქმნისა და HBO_2 -ის დნობის გამო;

473-773K – ბორნაერთებსა და კარბონატებს შორის ურთიერთქმედებათა დასაწყისი და განვითარება. პირველ რიგში წარმოიქმნება შერეული სტექიომეტრიის ნატრიუმის ბორატები, ხოლო ~573K-დან სტრონციუმისა და ბარიუმისაც, თუმცა კი ნაკლები ინტენსიურობით. იზრდება თხევადი ფაზის ოდენობა ნაწილი ბორის ოქსიდის დნობისა და რიგი ადვილდნობადი ევტექტიკების წარმოქმნის გამო. კარბონატების ნაწილი, მეტადრე SrCO_3 -ისა და BaCO_3 -ის, ურთიერთქმედებაში არ შედის;

773-973K – იწყება და ვითარდება SiO_2 -ის მონაწილეობა მყარფაზა რეაქციებში, რის შედეგად წარმოიქმნებიან მარტივი და რთული (ნაკლებ ხარისხში) სილიკატები. მარტივი სილიკატები ურთიერთქმედებას იწყებენ ადრე წარმოქმნილ ბორატებთან, რის შედეგად მიიღება ბორსილიკატები. მიმდინარეობს რიგი ევტექტიკის წარმოქმნა, რაც რამდენადმე ზრდის თხევადი ფაზის ოდენობას. Na_2CO_3 სრულად იხარჯება;

973-1173K – ნარჩენი სტრონციუმის და ბარიუმის კარბონატებსა და SiO_2 -ს შორის ინტენსიური ურთიერთქმედების გამო იქმნება სილიკატების ახალი ულუფა, რომლებიც ბორშემცველ ნაერთებთან ქმნიან ევტექტიკებს. მიმდინარეობს ძნელდნობად ნაერთთა გახსნა თხევად ფაზაში. მაქსიმალურ ტემპერატურაზე მიიღება ძირითადად ერთგვაროვანი, თუმცა რენტგენო-ამორფული მასა აირადი და კრისტალური ჩანარებით;

1173-1323K – მიმდინარეობს მყარი ჩანართების სრული გახსნა თხევად ფაზაში, აირადი ფაზის მაკროსკოპულად სრული მოცილება, მასის გაერთვაროვნება.

2.6.3. კვლევის ობიექტების შთანთქმის იწ სპექტრების განხილვა

2.6.3.1. საწყისი მასალების შთანთქმის იწ სპექტრები

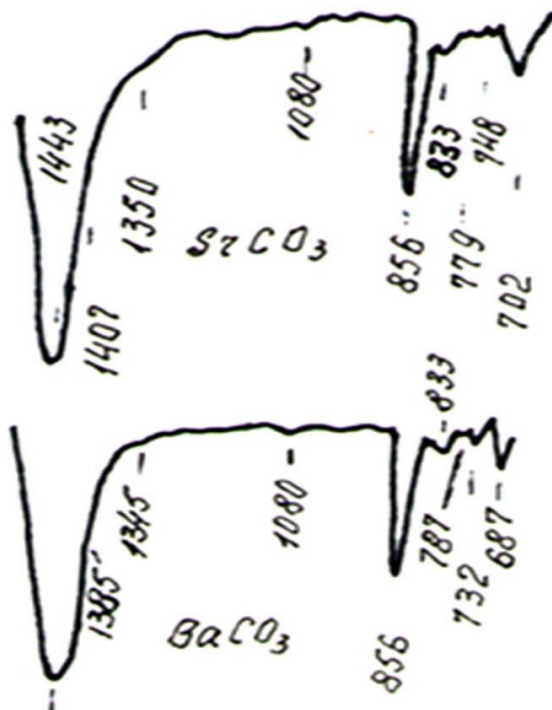
შერჩეულ კომპოზიციათა (9,10,27,32) შთანთქმის იწ სპექტრების მიღებამდე ჩვენს მიერ მიღებული იქნა გამოსავალი ნედლეულის (მასალის) სპექტრები, რათა ერთის მხრივ შეგვემოწმებინა მათი „სისუფთავე“, მეორეს მხრივ კი შეგვედარებინა ამ სპექტრებში მიღებული შთანთქმის ზოლები „საინფორმაციო წყაროებში“ არსებულთან. შედარებისთვის კვარცის ქვიშის შთანთქმის სპექტრი არ გადაღებულა, ვინაიდან იგი ადრეც იყო გადაღებული და სრულად შეესაბამება შემდეგ სიდიდეებს: 1175, 1090, 797, 780, 695, 510 და 460სმ^{-1} [111,112,113,136].

დანარჩენი მასალების ცნობილი შთანთქმის სიდიდეები ცხრილ 27-შია წარმოდგენილი. ამავე ცხრილში მოიტანება იმ ძირითადი ნაერთთა შთანთქმის ზოლები, რომლებსაც გამოიწვევდნენ კომპოზიციების თეორიულ დამუშავებისას წარმოქმნილი თეორიულად ნავარაუდები ნაერთები.

ცხრილი 27. რიგი ნაერთთა შთანთქმის იწ-სპექტრები

ნაერთები	შთანთქმის ზონები, სმ^{-1}
სტრონციოიტი SrCO_3	1449; 1438; 1406; 1076; 850; 703
ვიტერიტი BaCO_3	1435; 1428; 1068; 860; 994
თერმონატრიტი $\text{Na}_2(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3010; 1630; 1430; 1342; 1080; 810; 833; 800; 75; 670
ბორის მჟავა (სასოლინი) H_3BO_3	3209; 2514; 2359; 2259; 1577; 1450; 1392; 1192; 883; 815; 746; 676
ორტოსილიკატები $\text{Me}_2^{2+}[\text{SiO}_4]$	933-883; 812-818; 500-400
პიროსილიკატები $\text{Me}_2^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	1040-1030; 950-900; 820-730; 700-720; 600-550; 550-450
ორთობორატები $[\text{BO}_3]$	ინტენსიური ხაზები (ზოლები) 1200-1300 სმ^{-1} ინტერვალში
ციკლობორატები $[\text{BO}_3]$	ინტენსიური ზოლები 1450-1400 სმ^{-1} ინტერვალში
ბორატები $[\text{BO}_4]$ ჯგუფებით	უპირატესად $[\text{BO}_4]$ ტეტრადრების შემცველი ბორატების შთანთქმის ზოლების ზედა ზღვარია 1100-1000 სმ^{-1}

როგორც მოსალოდნელი იყო Sr -სა და Ba -ს სპექტრები ერთნაირი ხასიათის აღმოჩნდა (ნახ. 22).



ნახ. 22. SrCO_3 -ს და BaCO_3 -ს შთანთქმის იწ სპექტრის ფრაგმენტები

ორივე შემთხვევაში მკაფიოდ გამოისახება CO_3^{2-} -ანიონისათვის დამახასიათებელი ძალიან ძლიერი შთანთქმის ზოლი, რომელიც, საინფორმაციო წყაროების თანახმად, $1450\text{--}1400\text{cm}^{-1}$ ინტერვალში მდებარეობს. აღნიშნული ანიონის მეორე ზოლი პირველზე ნაკლებად ინტენსიურია, თუმცა მკაფიოდ გამოსახული და უნდა მდებარეობდეს $880\text{--}850\text{cm}^{-1}$ ინტერვალში [119]. ორივე მონაცემი მართლდება ჩვენს მიერ მიღებულ სპექტრში. განსხვავება შთანთქმის ზოლების შორის (SrCO_3 -ში 1143 , ხოლო BaCO_3 -ში 1419cm^{-1}) გამოწვეულია, როგორც ჩანს, Sr^{2+} -სა და Ba^{2+} -ის ბუნებისა და მათი CO_3^{2-} -თან შერწყმის თავისებურებებით. რაც შეეხება შთანთქმის ზოლებს მაქსიმუმით 702cm^{-1} -თან (SrCO_3) და მაქსიმუმით 687cm^{-1} -თან (BaCO_3), მათი მიკუთვნება შეიძლება Sr-O და Ba-O ბმების რხევათა „გამოძახილთან“.

არ შეიძლება არ აღნიშნოს, რომ ამ კარბონატთა მითითებული შთანთქმის ზოლები კარგ შესაბამისობაშია ცხრილ 27-ში მითითებულებთან. მაგრამ, სპექტრზე შეიჩნევა რიგი ინტენსიურობით მცირე შთანთქმის

ზოლები, რომელთა შესახებ თქმა უპრიანია Na_2CO_3 -ის შთანთქმის სპექტრის განხილვის შემდეგ. ამ ნაერთის სპექტრი ნახ. 22-ზეა წარმოდგენილი ორი ფრაგმენტის სახით.

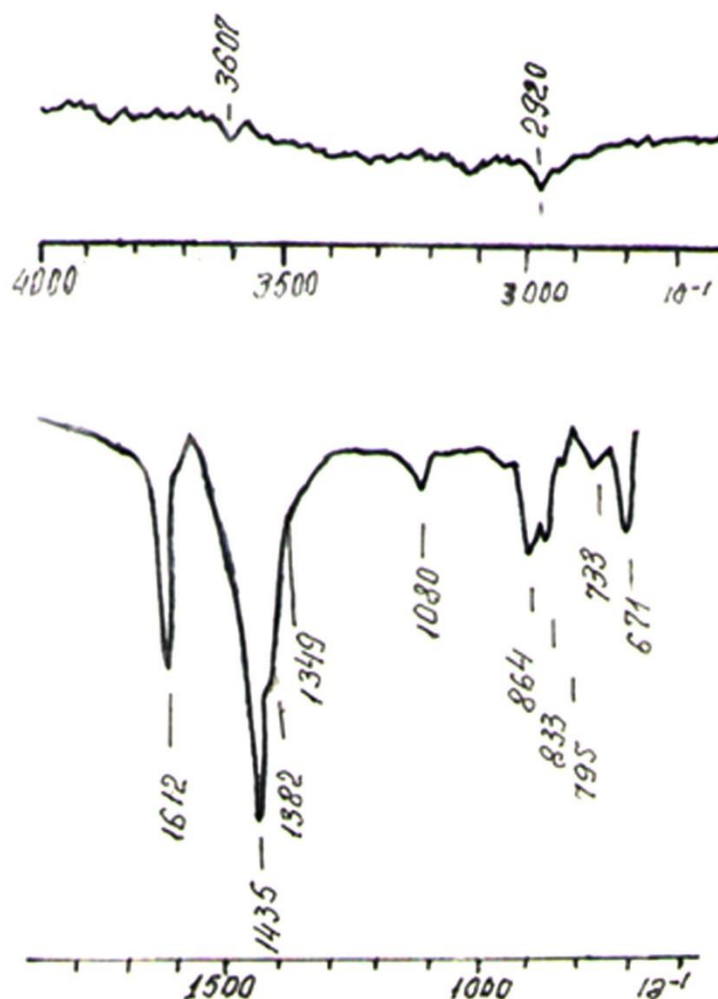
იოლი შესამჩნევია, რომ აქაც კარბონატებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლებია 1435 სმ^{-1} -თან, 864 სმ^{-1} -თან და 671 სმ^{-1} -თან მაქსიმუმებით.

ადრე განხილული და Na_2CO_3 -ის სპექტრების ტალღური რიცხვების ამ ინტერვალში შედარებისას დადგინდა, რომ სამივეზე აღინიშნება ერთი და იგივე შთანთქმის მაქსიმუმიანი ზოლები. ესენი არიან შთანთქმის მხარეულები $1407\text{--}1350\text{ სმ}^{-1}$ -სა (SrCO_3) და $1385\text{--}1345\text{ სმ}^{-1}$ -ს (BaCO_3) შორის, ხოლო NaCO_3 -ის შემთხვევაში $1382\text{--}1349\text{ სმ}^{-1}$ -ს შორის. უმნიშვნელო (SrCO_3 -სა და BaCO_3 -ს შემთხვევაში) შთანთქმის ზოლები მაქსიმუმებით 1080 სმ^{-1} -თან, საგრძნობლად მკვეთრი 833 სმ^{-1} -თან და კვლავ მცირე ინტენსიურობის $[779, 748\text{ და } 748\text{ სმ}^{-1} (\text{SrCO}_3)]$, $[787, 732\text{ და } 732\text{ სმ}^{-1} (\text{BaCO}_3)]$ -თან, ხოლო Na_2CO_3 -ის შემთხვევაში $795\text{ და } 733\text{ სმ}^{-1}$ -თან მაქსიმუმებით.

მაგრამ ერთი შთანთქმის ზოლი Na_2CO_3 -ში (1612 სმ^{-1}) მნიშვნელოვნად ანსხვავებს მის შთანთქმის სპექტრს დანარჩენი კარბონატებისაგან.

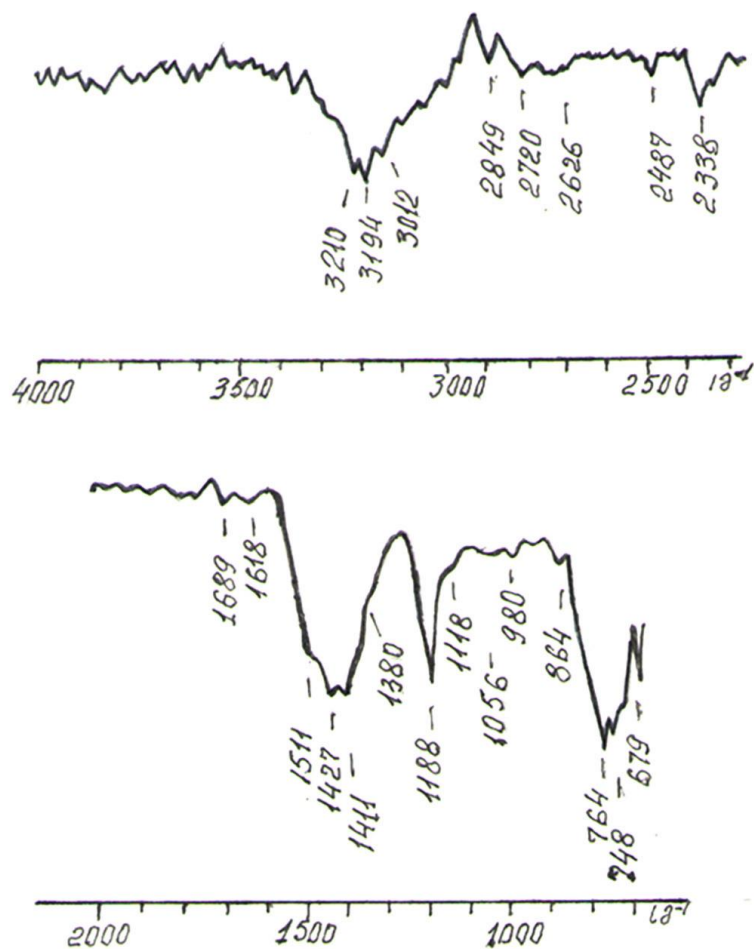
აღინიშნება, რომ უმეტეს კრისტალოჰიდრატებში $1670\text{ და } 1590\text{ სმ}^{-1}$ -ს შორის ყოველთვის არსებობს მცირე ფართობის, მაგრამ დისკრეტული შთანთქმის ზოლი და მისი არსებობა სპექტრზე იმის ერთ-ერთი მანიშნებელია, რომ საქმე კრისტალოჰიდრატული წყლის შემცველ ნაერთთან გვაქვს [119]. ეს ზოლი შეესაბამება $\delta\text{H}_2\text{O}$ -ს დეფორმაციულ რხევას. ამ ინფორმაციის საფუძველზე თუ მივიღებთ დაშვებას, რომ საწყის ნედლეულად აღებულია არა Na_2CO_3 , არამედ თერმონატრიტი ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ან ნაჰტოლიტი (NaHCO_3), მაშინ იმავე საინფორმაციო წყაროს მიხედვით მოსალოდნელია 2900 სმ^{-1} -ის ახლობლად სუსტი შთანთქმის ზოლის არსებობა. ამგვარი ზოლი როგორც ირკვევა (ნახ. 23) იწ სპექტრზე არის, თუმცა კი სხვა ზოლები, რომლებსაც შეუძლიათ დაადასტურონ კრისტალოჰიდრატული წყლის არსებობა, სპექტრზე არ ფიქსირდება- 3700 -

3200სმ⁻¹ ინტერვალში მკაფიოდ შთანთქმის ზოლები არ გამოისახებიან. ეს შეიძლება იყოს იმის მიზეზი, რომ სინჯის დამზადებისას გამოყენებული იქნა ქლოროფორმის(CHCl₃) სუსპენზია, რომელსაც გერმანიუმის ფირფიტაზე დატანების შემდეგ ვაორთქლებდით. ამ პროცესში ნიმუშიდან წყლის მოცილებაც იყო შესაძლებელი.



ნახ. 23. Na₂CO₃-ს შთანთქმის იწ სპექტრის ორი ფრაგმენტი

ამის დასტურად შეიძლება მოვიყვანოთ H₃BO₃-ის შთანთქმის იწ სპექტრი (ნახ. 24) მიღებული „nujal“-ის გამოყენებით. კერძოდ, ამ სპექტრის 4000-3000სმ⁻¹ ინტერვალის ფრაგმენტი (ნახ. 25), რომელზეც მკაფიოდაა გამოსახული ფართო შთანთქმის ზოლი მხარეულებით 3720 და 3500 სმ⁻¹-თან და სიმბიმის ცენტრით 3200სმ⁻¹-თან.



ნახ. 24. H_3BO_3 -ის შთანთქმის იწ სპექტრის ორი ფრაგმენტი



ნახ. 25. H_3BO_3 -ს შთანთქმის იწ სპექტრის 4000-3000 cm^{-1} ინტერვალის ფრაგმენტი

ამ სპექტრის იგივე ინტერვალის ფრაგმენტი გადაღებული Ge-ის გამოყენებით სულ სხვა ხასიათისაა და თუ არ ჩავთვლით ტალღური რიცხვის ზიგზაგისებრ ხასიათს, მკაფიოდ მხოლოდ ერთი ფართო შთანთქმის ზოლია გამოკვეთილი სამი მაქსიმუმით 3210, 3194 და 3012 cm^{-1} -თან (ნახ. 24).

იქმნება შთაბეჭდილება, რომ იწ სპექტროსკოპული კვლევებისათვის სინჯის მომზადებისას ქლოროფორმის გამოყენება შეიძლება მხოლოდ იმ შემთხვევაში თუ საკვლევ ობიექტში არ არის არაკონსტიტუციური წყალი. როგორც ჩანს წყალი CHCl_3 -თან ერთად სცილდება Ge-ის ფირფიტაზე დანაფარის თერმულ დამუშავებისას.

ზემოთ მოხსენიებულიდან გამომდინარეობს, რომ კვლევისათვის აღებული იყო არა კალცინირებული სოდა, არამედ თერმონატრიტის ან ნატრიუმის ბიკარბონატის „Nahcolie“-ს ტიპის ნაერთი.

ამგვარი დასკვნა არ იწვევს წინა თავებში მოყვანილი მასალის გადახედვის საჭიროებას, რადგან კალცინირებული სოდის სისტემაში შემავალი კომპონენტებთან ურთიერთქმედის თერმოდინამიკური შეფასებები პრაქტიკულად შეუცვლელი რჩება და თუ კი განსხვავდება მხოლოდ ამ ურთიერთქმედებათა მეტი ენერგეტიკული მომგებიანობით. ეს დასტურდება ამგვარი ურთიერთქმედებათა შედარებითი თერმოდინამიკური ანალიზით, რომელთა შედეგები დემონსტრირდება ცხრილ 28-ში მოყვანილი ორი რეაქციის შეფასებით.

ცხრილი 28. ორი ურთიერთქმედების თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები

რეაქცია	$\Delta H_{h,298}$, კკალ/ მოლი	$S_{h,298}$, კალ/ მოლი·K	$\Delta G_{h,T}$ კკალ/ მოლი	$\lg k_p$
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{მყ}) + 4\text{H}_3\text{BO}_3(\text{მყ}) \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{მყ}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ა}) + \text{CO}_2(\text{ა})$	87,37	249,82	298K-ზე 12,89 500K-ზე -37,54	298K-ზე -9,45 500K-ზე 16,41
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{მყ}) + 4\text{H}_3\text{BO}_3(\text{მყ}) \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{მყ}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{ა}) + \text{CO}_2(\text{ა})$	101,19	287,10	298K-ზე 15,59 500K-ზე -42,36	298K-ზე -11,43 500K-ზე 18,51

რაც შეეხება H_3BO_3 -ის შთანთქმის იწ სპექტრს (ნახ. 24) დამატებით შემდეგი მოსაზრებების გამოთქმა შეიძლება. პირველ რიგში კვლავ უნდა დავუბრუნდეთ შთანთქმის ფართო ზოლს განლაგებულს $3350\text{-}3000\text{სმ}^{-1}$ უბანში. ამ ფართო სპექტრში სამი მაქსიმუმის არსებობა მეტყველებს წყლის არსებობაზე სხვადასხვა ფორმაში. ძირითადად ლიტერატურაში ბორის

მჟავაში წყლის ორ ფორმას განასხვავებენ: წყალბადურ ბმას OH ჯგუფებს შორის („ხიდური ბმები“) და ბმები, რომლებიც ფორმირდებიან მჟავის ნაწილაკებზე ატმოსფერული წყლის ადსორბციისას [120, 121].

ჩვენს მიერ მიღებული იწ სპექტრზე არსებული შთანთქმის ზოლები კარგ შესაბამისობაშია ლიტერატურაში განხილულებთან, ამიტომ ჩავთვალეთ მიზანშეწონილად არ გაგვემახვილებინა ყურადღება ამ ზოლთა წარმოქმნის მიზეზებზე. თუმცა კი კომპოზიციების იწ სპექტრების განხილვისათვის მეტად საჭირო შთანთქმის ზოლებზე ყურადღების გამახვილება საჭირო ჩავთვალეთ.

ზოლს 679სმ^{-1} -თან მაქსიმუმით მიაწერენ ხიდურ ბმის O-B-O, $[\text{BO}_3]^{3-}$ სტრუქტურული ჯგუფისა და იმ ატომთა რხევებს, რომლებიც წარმოქმნიან $[\text{B}(\text{O},\text{OH})_4]$ ტეტრაედრებს. ბორის მჟავაში ამ ზოლს H_3BO_3 -სადმი მიკუთვნებულად თვლიან.

ზოლს 679 -სა და 748სმ^{-1} -თან მიაკუთვნებენ ატომთა რხევებს B-O ბმებში, თუმცა კი არსებობს მოსაზრება, რომ იგი მიეკუთვნება მეტაბორმჟავის (HBO_2) $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_3$ -ის სტრუქტურის წარმომქმნელ ჯგუფს. ზოლს 1188 სმ^{-1} სავარაუდოდ მიაწერენ ატომთა რხევებს -O-B= ბმაში, რომელიც რეალიზდება ორთობორულ მჟავაში.

თვლიან რომ $1062\text{-}1015\text{სმ}^{-1}$ ინტერვალში არსებული ზოლები მიგვითითებენ $[\text{BO}_4]$ -ის სტრუქტურაწარმომქმნელ ჯგუფებს, ხოლო ზოლებს 2230სმ^{-1} -ს ახლობლად $[\text{BO}_3]$ სტრუქტურულ მოტივსაც მიაწერენ, მაგალითად $[\text{BO}_{3/2}]$ ფრანგმენტების წარმომქმნელებს. მასვე მიაკუთვნებენ $1600\text{-}1250\text{ სმ}^{-1}$ ფართო შთანთქმის ზოლის მხარეულს $1380\text{-}1394\text{ სმ}^{-1}$ -ს შორის.

2.6.3.2. კომპოზიციების კვლევა შთანთქმის იწ სპექტრებით

კომპოზიციებისა და მათი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტის შთანთქმის იწ სპექტრების განხილვამდე მიზანშეწონილად ვთვლით ავღნიშნოთ, რომ საკუთვრივ H_3BO_3 -ს მიკუთვნებულ შთანთქმის ზოლებად მიჩნეულია სპექტრზე არსებული ზოლები, რომელთა მაქსიმუმები განლაგდებიან $883, 1015, 1119, 1195, 1392$ -სა და 1450 სმ^{-1} მაქსიმუმების მახლობლად. მათგან ყველაზე ინტენსიური და ფართოა 1450 სმ^{-1} -

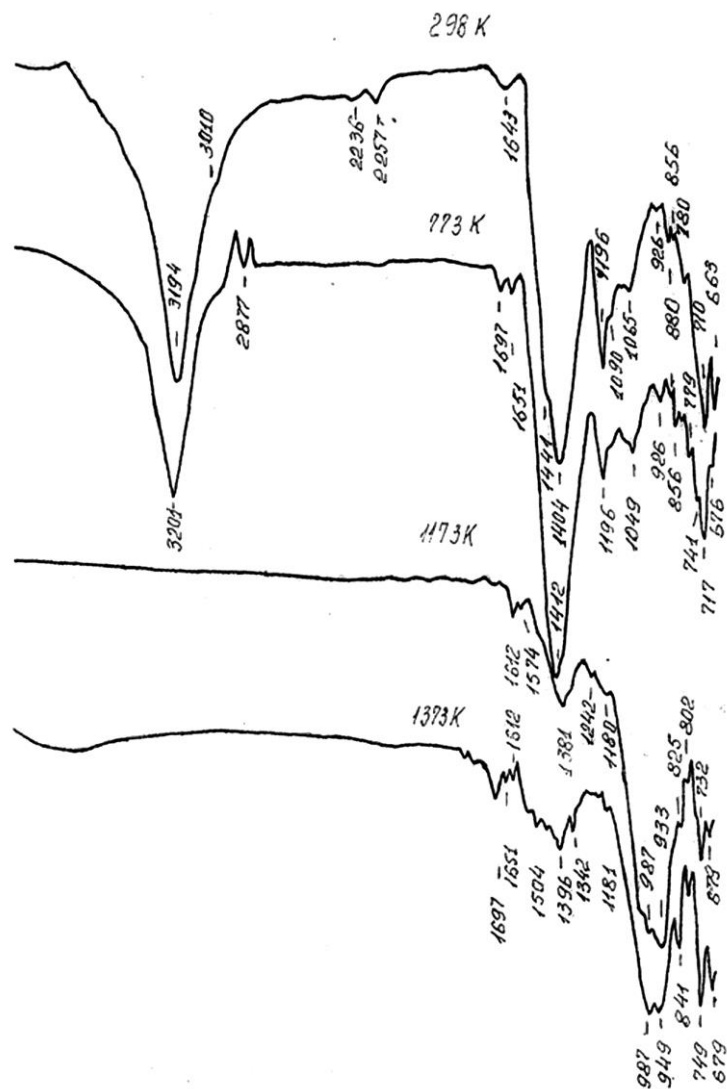
თან არსებული შთანთქმის ზოლი. 1194სმ^{-1} -ის ახლობლად განლაგებული შთანთქმის მაქსიმუმი, როგორც აღინიშნა, $-\text{O}-\text{B} =$ ბმაში ატომთა რხევების შედეგია. ამავე ბმის ატომთა რხევებს მიაკუთვნებენ 1392სმ^{-1} -თან არსებულ შთანთქმის ზოლებსაც [120,121].

რაც შეეხება სილიკატებს, მათი შთანთქმის ზოლები (შესაბამისად ატომთა რხევები) დამოკიდებულია სილიკატების კლასიფიკაციის სხვადასხვა ჯგუფში (კლასში) შემავალი ნაერთების სტრუქტურაზე. ასე, მაგალითად კუნძულოვან სილიკატთა უმეტესობას ახასიათებს შესაბამისი შთანთქმის ზოლის რამდენიმე კომპონენტად დაშლა, რომლებიც მოიცავენ სიხშირეთა საკმაოდ ფართო ინტერვალს ($850\text{--}1000\text{ სმ}^{-1}$ და $700\text{--}456\text{ სმ}^{-1}$). პიროსილიკატების შემთხვევაში, რომლებშიც „ბატონობს“ $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ კომპლექსური ანონი, შთანთქმის აღნიშნულ უბნებში დამატებითი კომპონენტები რჩება, რადგან ბმათა ნაირსახეობა იზრდება. რგოლისებრი (ციკლური) სილიკატების შემთხვევაში ბმათა ნაირსახეობა კვლავ იზრდება და ასე გრძელდება კარკასულ სილიკატებამდე. რომლის ერთ-ერთ წარმომადგენელში – SiO_2 -ში (კვარცი), სისტემაში მხოლოდ ერთი სტრუქტურული კომპონენტის $[\text{SiO}_2]^0$ -ის არსებობის გამო, ბმათა ნაირსახეობა მცირდება.

ამ გარემოებების გათვალისწინებით ლიტერატურაში მოტანილი და გამოსავალ (საწყის) მასალათა 2.6.3-ში წარმოდგენილი ინფორმაციის სარგებლობის საფუძველზე განიხილება კომპოზიციათა და მათი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების იწ სპექტრები [52,112,119,121,136].

კომპიზიცია №9. ამ კომპიზიციისა და მისი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების შთანთქმის იწ სპექტრები წარმოდგენილია ნახ. 26-ზე.

გასაგებია რომ 298K -ზე მიღებულ სპექტრზე არსებული შთანთქმის ზოლები 3194 , 1404 , 1196 , 1065 , 880სმ^{-1} -თან მაქსიმუმებით სრულად ახასიათებენ კომპოზიციაში ბორის მჟავის არსებობას. კარბონატების არსებობა დასტურდება $1450\text{--}1400\text{ სმ}^{-1}$ -შუალედებში არსებული ფართო შთანთქმის ზოლის შემადგენელი (მხარეული 1441სმ^{-1} -თან) და $900\text{--}850\text{ სმ}^{-1}$ -თან მცირე ინტენსიურობის ორი ზოლით.



ნახ. 26. №9 კომპოზიციის ირ სპექტრები

მაქსიმალური შთანთქმის მრუდში „შესული“ $1435(\text{BaCO}_3)$, 1449 სმ^{-1} , ისევე როგორც $1070 - 1000 \text{ სმ}^{-1}$ -სა და $860 - 760 \text{ სმ}^{-1}$ შორის არსებული ზოლები ადასტურებენ BaCO_3 -ის, SrCO_3 -ისა და Na_2CO_3 -ის არსებობას საწყის კომპოზიციაში. ის, რომ Na_2CO_3 -ის ნაწილი წარმოდგენილია კრისტალო-ჰიდრატებით, ჩვენი აზრით, მხარეულით 3010 სმ^{-1} -თან, შთანთქმით 1643 სმ^{-1} -თან და მხარეულით 1090 სმ^{-1} -თან დასტურდება.

კომპოზიციაში SiO_2 -ის (კვარცის ქვიშა) არსებობის მანიშნებელია შთანთქმის ზოლები $1196, 1090$ და 780 სმ^{-1} -თან.

773K -ზე თერმული დამუშავების შედეგად დაბალი სიხშირეებისას არსებული ფართო ზოლის ინტენსიურობა კლებულობს. მკვეთრად

გამოისახება 2877სმ^{-1} -თან არსებული ზოლი, ბორის მჟავისათვის დამახასიათებელი ზოლები 2261 და 2257სმ^{-1} -თან ქრება, 1643სმ^{-1} -თან ზოლის ნაცვლად ჩნდება ორი ზოლი (1697 და 1651სმ^{-1}), რამდენადმე იცვლება ფართო ზოლის მაქსიმუმის სიდიდე. SiO_2 -ისა და ორვალენტური ატომების კარბონატების შთანთქმის ზოლები თითქმის უცვლელი რჩება, თუ არ ჩავთვლით მაღალ სიხშირეებზე არსებული ზოლების განლაგებაში გარკვეულ ცვლილებებს.

1173K ზე თერმულ დამუშავებას მოყვება შთანთქმის სპექტრის რადიკალური შეცვლა რაც გამოისახება შემდეგში:

- სრულიად ქრება ზოლები დაბალ სიხშირეებზე, რომლებიც ადასტურებენ წყლის არსებობას კომპოზიციაში მოლეკულური და იონური სახით;
- შთანთქმის ინტენსიურობის მიხედვით შთანთქმის ზოლები განიცდიან გადაადგილებას - ინტენსიურობა იზრდება მაღალ სიხშირეებისაკენ და ხშირ შემთხვევაში ზოლები დიფუზურ ხასიათს ღებულობენ;
- მკვეთრად გამოისახება ზოლები, რომლებიც ახასიათებენ კაჟბადშემცველ შემადგენლებს ბორატულების სანაცვლოდ.

ნიშანდობლივია, რომ ადრე მაქსიმალური შთანთქმის ზოლი 1410სმ^{-1} -ს ახლობლად ინტენსიურობის მკვეთრი შემცირების გარდა ღებულობს შთანთქმის მაქსიმუმის ნაკლებ სიდიდეს-იგი 1381სმ^{-1} -ის ტოლი ხდება. $1150\text{-}1450\text{სმ}^{-1}$ ინტერვალში შთანთქმის ხასიათის ცვლილება კარგად შეესაბამება საინფორმაციო წყაროებში გამოთქმულ მოსაზრებას, რომ ბორატებისთვის, რომლებიც ხასიათდებიან ციკლური და ჯაჭვური სტრუქტურებით დამახასიათებელია შთანთქმის ზოლები $1400\text{-}1450\text{სმ}^{-1}$ უბანში, ხოლო ნაერთებისთვის იზოლირებული $[\text{BO}_3]^{3-}$ იონებით $1200\text{-}1400\text{სმ}^{-1}$ -ში.

რაც შეეხება სილიკატურ შემადგენელს, იქმნება შთაბეჭდილება, რომ კომპოზიციაში წარმოიქმნება და შესაძლოა არა მხოლოდ კრისტალურ

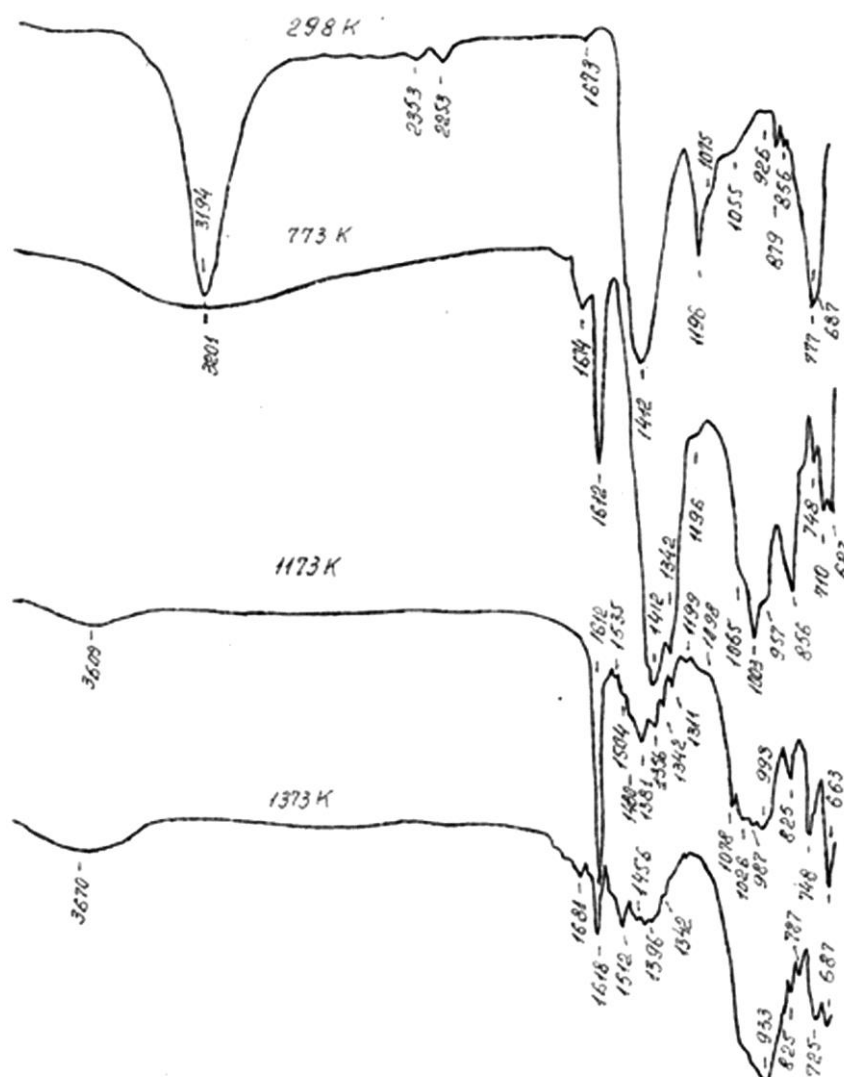
მდგომარეობაში, იზოლირებული (კუნძულოვანი) და ჯგუფური სილიკატები. იგივე შეიძლება ითქვას 1373K-ზე დამუშავებული კომპოზიციის შთანთქმის სპექტრზე, იმ განსხვავებით, რომ სისტემა, როგორც ჩანს, სრულად ამორფულია.

ზემოთ მოხსენიებულიდან შეიძლება გამოტანილ იყოს დასკვნა იმის შესახებ, რომ თეორიულად ნავარაუდევმა და რენტგენოფაზური ანალიზით დადასტურებულმა მოვლენებმა ჰპოვა კიდევ ერთი მტკიცებულება ამ მოვლენათა შესაძლებლობაზე – №9 კომპოზიციაში თერმული დამუშავებისას სისტემის კომპონენტთა ურთიერთქმედება იწყება კარბონატისა და ბორის მჟავის ძირითადად მყარფაზა რეაქციებით. სილიკატური შემადგენელი (კვარცის ქვიშა) იწყებს ურთიერთქმედებას კარბონატებთან 1173-1373K ტემპერატურათა შუალედში თხევადი ფაზის თანაობისას, რომელიც წარმოიქმნება ადვილდნობადი ბორატების დნობითა და ევტექტიკების წარმოქმნით.

კომპოზიცია №10. ამ კომპოზიციისა და მისი დამუშავებით მიღებული პროდუქტების შთანთქმის იწ სპექტრები (ნახ. 27) მიაგავს ზემოთ განხილულ სპექტრებს.

298K-ზე გადაღებული სპექტრი, ისევე როგორც ოთახის ტემპერატურაზე მიღებული №9 კომპოზიციისა, გამოსახავს მათში შემავალ კომპონენტთა დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლებს. განსხვავება იმაშია, რომ 3200სმ^{-1} -ის ახლობლად არსებული მაქსიმუმის მქონე ზოლი, რჩება რა კონფიგურაციით ისეთივე როგორც №9 კომპოზიციის სპექტრშია, ინტენსიურობით ნაკლებია, ხოლო SiO_2 -სთვის დამახასიათებელი ძირითადი ზოლი (1196სმ^{-1}) მეტად ინტენსიურია. გასაგებიცაა – №10 კომპოზიციაში ბორის მჟავას ოდენობა მცირდება, ხოლო კვარცის ქვიშისა იზრდება. №9 და №10 კომპოზიციების 773K-ზე დამუშავებული პროდუქტების შთანთქმის სპექტრებიც მსგავსია და აფიქსირებს ამ პროდუქტში სამი ძირითადი ინგრედიენტის არსებობას – ბორატულს, სილიკატურსა და კარბონატულს. ამ სპექტრებს შორის $1500\text{-}600\text{სმ}^{-1}$

ტალღური რიცხვის შუალედებში ჩვენი აზრით, უფრო მეტად დიდი განსხვავებაა, ვიდრე მცირესიხშირიანში.



ნახ. 27. №10 კომპოზიციის იწ სპექტრები

პირველი განსხვავება გამოისახება იმაში, რომ №10 კომპოზიციის შემთხვევაში ბორატულის + კარბონატული და სილიკატური ინგრედიენტების შთანთქმის ზოლების ინტენსიურობა თითქმის ერთნაირია, ხოლო №9 კომპოზიციის სპექტრში სჭარბობს ბორატული + კარბონატულია.

მეორე განსხვავება შეინიშნება SiO_2 -ის (კვარცის ქვიშის) შთანთქმის ძირითადი ზოლების (1096 და 1065cm^{-1}) კონფიგურაციის და ინტენსიურობის შედარებისას. №9 კომპოზიციის შემთხვევაში ისინი დისკრეტულია, მაშინ როდესაც №10-ში მხარეულებით ფიქსირდებიან.

მესამე განსხვავებაა №10 კომპოზიციაში 1612სმ^{-1} -თან დისკრეტული შთანთქმის ზოლის გაჩენა.

პირველი ორი განსხვავება, როგორც ჩანს, გამოწვეულია $298-773\text{K}$ ინტერვალში უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე №9 კომპოზიციაში SiO_2 -ის კარბონატებთან ურთიერთქმედებაში შესვლით, რომელთა შედეგად იზოლირებულ და გაორმაგებულ (შესაძლოა ციკლურ) ბორატებთან ერთად იწყება ასეთივე აღნაგობის სილიკატების წარმოქმნაც. რაც შეეხება შთანთქმის ზოლს 1612სმ^{-1} -თან მაქსიმუმით, იგი განიხილება ქვემოთ.

1173K -ზე №10 კომპოზიციის სპექტრის შთანთქმის ზოლები, ისევე როგორც №9-სა გვიჩვენებს კარბონატული შემადგენელის სრულ გაქრობას და ამორფული ფაზის მატებას, გარდა იმისა, რომ შესაძლოა ბორატული და სილიკატური ინგრედიენტების შერევა. მკვეთრად გამოისახება კვარცის ქვიშის მნიშვნელოვანი ნაწილის სხვა ახლად წარმოქმნილ კრისტალურ ფაზებში „გადასვლა“. ამ ტემპერატურაზე დამუშავებულ №10 კომპოზიციაში 1612 სმ^{-1} -თან არსებული შთანთქმის მაქსიმუმის ინტენსიურობა იზრდება, ხოლო №9-ში ჩნდება.

1373K -ზე დამუშავებით მიღებული პროდუქტის იწ სპექტრზე არსებული შთანთქმის ზოლების კონფიგურაცია და მათი განლაგება მიგვითითებს, რომ მასა სრულადაა გადასული ამორფულ ფაზაში. შთანთქმის ზოლები სპექტრის პირობითად „ბორატულ“ ნაწილში მიგვითითებენ, რომ ამორფულ ფაზა შეიძლება განვიხილოთ როგორც Na -ის, Sr -ისა და Ba -ის ტეტრაბორატების მაგვარი სტრუქტურული მოტივების მქონე დაჯგუფებები. რაც შეეხება „სილიკატურ“ შემადგენელს, მასში ჯაჭვური მოტივი უნდა ბატონობდეს. უნდა ავღნიშნოთ ერთი გარემოებაც - დისკრეტული შთანთქმის ზოლის (მაქსიმუმით 1612სმ^{-1} -თან) ინტენსიურობა მკვეთრად მცირდება როგორც №10 ისე №9 კომპოზიციის სპექტრზე.

298 K

773 K

1373 K

Wavenumbers (cm⁻¹):

- 298 K: 3323, 3194, 2253, 1658, 1623, 1604, 1591, 1404, 1196, 1057, 918, 879, 779, 702, 656
- 773 K: 1642, 1435, 1381, 1342, 1003, 949, 859, 748, 679
- 1373 K: 1642, 1504, 1435, 1396, 1342, 1314, 955, 933, 833, 802, 710, 663, 641

773K-ზე დამუშავების შემდეგ მიღებული კომპოზიციის სპექტრზე მეტაბორატებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები ჩნდება და ბორატული, კარბონატული და სილიკატური შემადგენლების ზოლების შთანთქმის ინტენსიურობა თითქმის თანაბარია. ბორატები ძირითადად ციკლურებია, მაშინ როდესაც სილიკატები მეტწილად $[\text{SiO}_4]$ ტეტრადრების იზოლირებული და გაორმაგებული მდგომარეობით ხასიათდებიან.

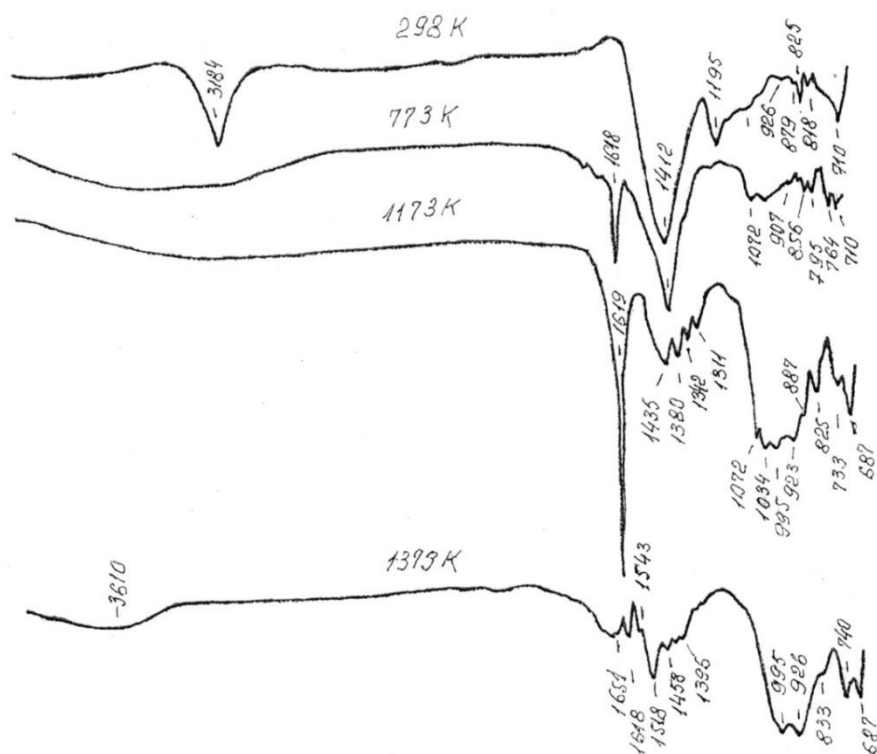
773-1173K შუალედში კომპოზიციაში ბორატების და კარბონატების წილი მასაში იცვლება. რაზეც მიგვითითებს მათი და სილიკატებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლების ინტენსიურობათა თანაფარდობის მნიშვნელობა 1173K-ზე დამუშავებით მიღებული პროდუქციის სპექტრებზე. ეს მოვლენა გამოწვეულია SiO_2 -ის (კვარცის ქვიშის) კარბონატებთან ურთიერთქმედების დაწყებითა და განვითარებით. ამ კომპოზიციაში, ისევე როგორც უკვე განხილულების შემთხვევაში, შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლთა დისკრეტულობის ხარისხის შემცირება, რაც, როგორც ჩანს, ამორფული ფაზის ოდენობის გაზრდასთან არის დაკავშირებული.

შთანთქმის ზოლების ადგილმდებარეობისა და ინტენსიურობის სიდიდეთა მიხედვით ბორატები უნდა მიეკუთვნებოდნენ ბორატებს, რომლებსაც ახასიათებთ ბორჟანგბადური სამკუთხედებისა და ტეტრადრებისგან შემდგარი პოლიიონები. განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს ის გარემოება, რომ დისკრეტული შთანთქმის ზოლი (1612სმ^{-1} -თან მაქსიმუმი) პირველად ამ ტემპერატურაზე დამუშავებით მიღებული პროდუქტის სპექტრზე ჩნდება.

სილიკატებისთვის დამახასიათებელი ზოლებიდან აღსანიშნავია 1026 , 995 და 933სმ^{-1} -თან არსებული შთანთქმის ზოლები, რომლებიც დამახასიათებელია $[(\text{SiO}_3)_n]^\infty$ კომპლექსური ანიონებისთვის, თუმცა კი კომპოზიტში ჯერ კიდევ არსებობს SiO_2 (კვარცის ქვიშა).

1373K -ზე დამუშავებით კომპოზიციის სპექტრზე არსებული შთანთქმის ზოლების დიფუზურობის ხარისხი იზრდება, რაც გვიჩვენებს მასის სრულ ამორფულობას. 1612სმ^{-1} -თან შთანთქმის ზოლი ამ ტემპერატურაზეც ფიქსირდება.

კომპოზიცია №32. კომპოზიცია სხვებთან შედარებით გამოირჩევა ბორის მჟავის, შესაბამისად B_2O_3 -ს მინიმალური შემცველობით, რაც მკვეთრად გამოისახება 298K -ზე გადაღებულ იწ სპექტრზე ბორატული შემადგენლობისთვის დამახასიათებელი (ნაწილობრივად $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ს) შთანთქმის ზოლების ინტენსიურობის შემცირებით (ნახ. 29).



ნახ. 29. №32 კომპოზიციის იწ სპექტრები

773K-ზე დამუშავებით მიღებული პროდუქტის (კომპოზიციის) სპექტრზე არსებული შთანთქმის ზოლები მიგვითითებენ (ისევე როგორც ადრე) ძირითად ბორატული შემადგენლობის ნაერთთა წარმოქმნაზე H_3BO_3 -სა და კარბონატური შემადგენლების შორის ურთიერთქმედებათა გამო. რაც შეეხება კვარცის ქვიშას, იგი ნაკლები ინტენსიურობით მონაწილეობს მყარფაზა რეაქციებში კარბონატებთან. უპირველესად ეს ურთიერთქმედება გამოისახება SiO_2 -სა და Na_2CO_3 ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$)-ის რეაქციით.

1173K-ზე მიღებული პროდუქტის იწ სპექტრი სილიკატების წარმოქმნის რეაქციათა გააქტიურების მაჩვენებელია. მართლაც შთანთქმის ზოლები 1072, 1034, 995-სა და 923 cm^{-1} -თან გვიჩვენებენ Na-ის, Sr-ისა და Ba-ის ორმაგი და სამმაგი ნაერთთა წარმოქმნას, რომლების მიკუთვნება შეიძლება $[(SiO_3)_n]^\infty$ -ით გამორჩეული სილიკატებისადმი. განსაკუთრებით აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ 773K-ზე დამუშავებული კომპოზიციის პროდუქტის სპექტრზე „გამოჩენილი“ შთანთქმის დისკრეტული ზოლი 1612 cm^{-1} -თან ინტენსიურობის მიხედვით 1173K-ზე დამუშავების შემდეგ აღწევს მაქსიმუმს.

1373K-ზე მიღებული კომპოზიტი სრულად მინისებური უნდა იყოს, რადგან სპექტრზე არსებული შთანთქმის ყველა ზოლი დიფუზურია. აქ ზემოთ აღნიშნული დისკრეტული ზოლის ინტერსიურობა მინიმალურია.

2.6.3.3. იწ სპექტროსკოპული კვლევით მიღებული შედეგების განსჯა

კომპოზიციისა და მათი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების იწ სპექტროსკოპულმა კვლევამ მოგვცა საშუალება დაგვედგინა რიგი ზოგადი და განსხვავებული მოვლენები, რომლებიც ახასიათებთ საკვლევი ობიექტებში მიმდინარე პროცესებს.

ზოგადი მოვლენების რიცხვს მიეკუთვნება:

- ყველა კომპოზიციაში თერმული დამუშავების შედეგად იკვეთება ერთი და იგივე თანმიმდევრობა სისტემაში შემავალი კომპონენტთა შორის ურთიერთქმედებათა მხრივ. 573K-მდე უპირატესად ბორატების წარმოქმნა მიმდინარეობს, რომელთა შორის დომინანტურია ბორატული შემადგენლის $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ -თან ურთიერთქმედება. კვარცის ქვიშის კარბონატებთან მყარფაზა რეაქციები ძირითადად 573K-ზე მეტ ტემპერატურებზე ვითარდება და მაქსიმუმს 1173K-ზე აღწევს. 1173-1373K ინტერვალში ძირითადად ამორფული მასის მატება მიმდინარეობს და 1373K-ზე ყველა კომპოზიცია ძირითადად ამორფულია.

- ყველა კომპოზიციაში თერმული დამუშავების შედეგად წარმოიქმნება შთანთქმის დისკრეტული ზოლი 1612 სმ^{-1} -თან მაქსიმუმით.

განსაკუთრებულ მოვლენათა შორის აღსანიშნავი:

- №9 და №10 კომპოზიციების თერმული დამუშავებისას მიღებულ პროდუქტებში შესაძლოა ჯერ ისეთი ბორატების წარმოქმნა, რომლებიც ხასიათდებიან იზოლირებული ურთიერთშეკავშირებული სამკუთხედებისა და ტეტრაედრებისაგან შემდგარი პოლიიონებით. ტემპერატურის გაზრდით მიიღწევა იგივე სტრუქტურის მქონე ფენოვანი ბორატები;

- ამავე კომპოზიციებში თერმულ დამუშავებისას მიღებული სილიკატები წარმოადგენენ ნაერთებს იზოლირებული და გაორმაგებული ტეტრაედრებით, ხოლო უფრო მაღალ ტემპერატურებზე ძირითადად ჯაჭვისებრივ ორიენტაციის მქონეებს.

- №27 და №32 კომპოზიციების შემთხვევაში ბორატები, როგორც ჩანს წყალშემცველია-მათში სამკუთხედებისა და ტეტრაედრების ერთი წვერი OH-იონებითაა დაკავებული (573K). ხოლო შემდგომ, ისევე როგორც სხვა კომპოზიციებში, მიიღება უწყლო სამ და ოთხკოორდინირებული ბორის პოლიიონები. ამავე კომბინაციებში თავიდანვე ჯაჭვისებური სილიკატები უნდა წარმოიქმნენ.

- №9 და №27 კომპოზიციებში 1612 სმ^{-1} -თან არსებული შთანთქმის დისკრეტული ზოლი 1173K -ზე დამუშავების შემდეგ ჩნდება, მაშინ როდესაც №10 და №32-ში - 573K -ზე.

იმის შესახებ, თუ როგორ არიან შერწყმული ბორატული და სილიკატური შემადგენლები ამორფულ მდგომარეობაში მყოფ ყველა კომპოზიციაში ერთნიშნა დასკვნის გამოტანა ვერ მოხერხდა. თუ გავითვალისწინებთ საინფორმაციო წყაროებში არსებულ ინფორმაციას იმის შესახებ, რომ ოთხკოორდინირებულ ბორში B-O ბმაში არსებული ატომთა რხევების ზედა ზღვარი არ აღემატება $1100\text{-}1000\text{ სმ}^{-1}$ -ს, შეიძლება ვიგულისხმოთ ჩვენს მიერ მიღებული სპექტრების $1100\text{-}900\text{ სმ}^{-1}$ უბანში არსებული შთანთქმის ზოლები $[\text{BO}_4]$ ტეტრაედრით $[\text{SiO}_4]$ -ის შენაცვლების შესაძლებლობის ნიშნად.

დასასრულს შეიძლება ნაშრომის წინამდებარე თავში მოყვანილი მასალის ადრე წარმოდგენილ მოსაზრებებთან შესაბამისობის ხარისხის დადგენა.

როგორც ირკვევა იწ სპექტროსკოპიით მიღებული შედეგები კარგ შესაბამისობაშია მოსაზრებებთან, რომლებითაც ვსარგებლობდით საკვლევ სისტემიდან ოპტიმალური შედგენილობის კომპოზიციების შერჩევისა და მათში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების თეორიული და ექსპერიმენტული შეფასებისას. ამავე დროს იწ სპექტროსკოპულმა კვლევამ

მოგვცა საშუალება დაგვედგინა, რომ თერმული დამუშავებისას შესაძლებელია წყალშემცველი ნაერთების მიღებაც ტემპერატურათა გარკვეულ ინტერვალებში.

2.7. სპილენძის მომინანქრების სრული ციკლის ჩატარება და მიღებული პროდუქტის რიგი თვისებები

სპილენძისა და სპილენძის შენადნობების მომინანქრების პრაქტიკაში მზა პროდუქტების მისაღებად რამოდენიმე სქემიდან შემდგარ ტექნოლოგიას იყენებენ. სქემების არჩევანი იმაზეა დამოკიდებული, თუ რა სახის (დანიშნულების, ფორმისა და მოცულობის) ნაკეთობაა მისაღები. მაგალითად, მხატვრული დანიშნულების ნაკეთობების მისაღებად ლითონის ნაკეთობები ითხოვს ისეთი დამუშავების ხერხებს, რომელიც შეიცავენ მის დამუშავებასა და თევკას იუველირის, მთევგავისა და გრავიორის მიერ. როგორც წესი საიუველირო ნაკეთობებისათვის შემოთავაზებულია 0,4-0,6 მმ, ბრტყელინაკეთობებისათვის - 0,8-1,5 მმ (დამოკიდებულია ზედაპირის ფართობზე), ხოლო ჯამებისა და ჭურჭლისათვის - 0,8-1,0 მმ სისქის ფურცლოვანი სპილენძის გამოყენება. ტექნოლოგიური დანიშნულების სპილენძის ნაკეთობებისათვის აგრეთვე გამოიყენება სხმული და სხვადასხვა ფორმების სპილენძი და მისი შენადნობები [1,4].

მინანქრის სპილენძთან მჭიდრო შეჭიდულობის მთავარი პირობა არის ლითონის ზედაპირის უნაკლო მდგომარეობა: მისი ჰომოგენური სტრუქტურა, მავნე მინარევების და შიდა დამაბულობის არყოფნა, სუფთა გაუცხიმოვნებული ზედაპირი.

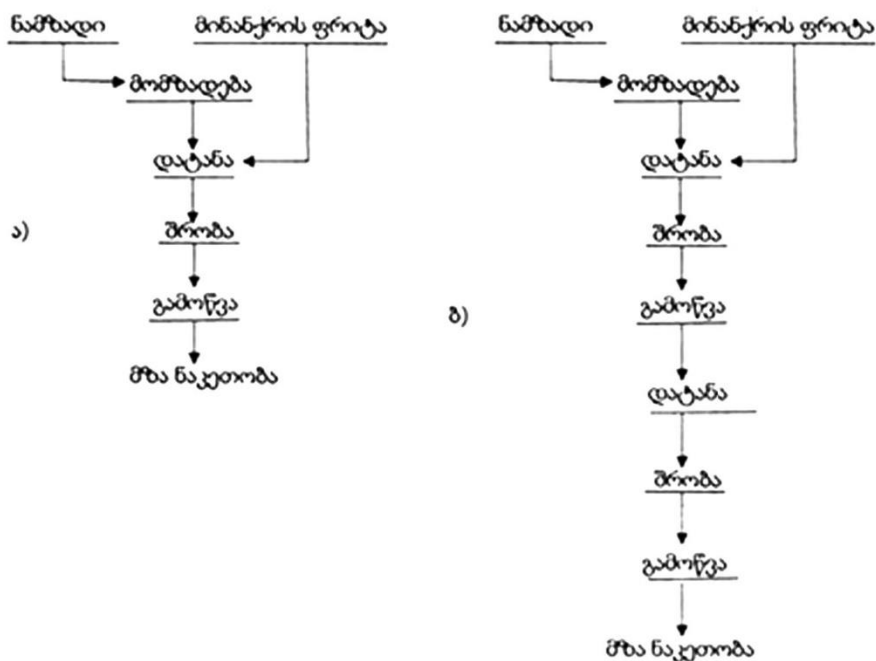
ელექტრონიკის, ელექტროტექნიკისა და ბინალური ნახევარგამტართა მიღებისათვის გამიზნული სპილენძისა და მისი შენადნობების ზედაპირების მომზადება მოითხოვს ამოჭმას ან სპირტით გაუცხიმოვნებას შემდგომი დამუშავებითა და დაჟანგვით დანაფარის გამოწვის 150-200°C-ით ნაკლებ ტემპერატურაზე. რიგ შემთხვევებში ახდენენ სპილენძის მონიკვლეებასაც. ამ შემთხვევებში ლითონის სისქე უშუალოდ ნაკეთობების ან მოწყობილობების ზომებისაგან განისაზღვრება. აგრეთვე განსხვავე-

ბულია სპილენძი-მინის კომპოზიტისათვის განკუთვნილი მინანქრის წინასწარი მომზადების ტექნოლოგია. ლითონზე მინანქრის დატანების სახისაგან (მშრალი დატანება, სველი დატანება) დამოუკიდებლად - მინანქარი უნდა იმყოფებოდეს წვრილდისპერსიულ ფორმაში, შემდგომი დამუშავების მიზნით გამოყენებისათვის. მინანქრის ფრიტის მოსამზადებლად საიუველირო და მხატვრული ნაკეთობების მისაღებისას გამოიყენება მშრალი დაფქვა. ამ შემთხვევაში მინანქრის ფხვნილის მარცვლების ზომები მინანქრის სახესა და ნაკეთობის ფორმებზეა დამოკიდებული (3-60 მიკრომეტრიდან 300-500 მიკრომეტრამდე). ტექნიკური მომინანქრების გამოყენება როგორც მშრალი, ასევე სველი დატანების მეთოდები. სველი დაწვრილმანებისას მინანქრის ფრიტასთან ერთად შეყავთ სხვადასხვა დანამატებიც: თიხა ან ბენტონიტი, კვარცის ქვიშა ან მინდვრის შპატი, პიგმენტები, ხშობები, ზოგიერთი სპეციალური დანამტი და წყალი. ცალკეულ შემთხვევებში იზოპროპილის სპირტი და ტოლუოლიც ემატება.

რაც შეეხება მინანქრის ხარშვას ანუ გარკვეულ ტემპერატურაზე (1573K-მდე) თერმული დამუშავების პროდუქტების მიღებას ვსარგებლობდით სილიტებიანი ღუმელით, ხოლო მინანქრის მასის გრანულაცია ხორციელდებოდა ოთახის ტემპერატურაზე წყალში ჩამოსხმით.

ლითონის მომინანქრების ტექნოლოგიური თანმიმდევრობა ხასიათდება ლითონით და მინანქრის დატანისა და გამოწვის რიცხვით, რაც თავის მხრივ პროცესის სპეციფიკაზე არის დამოკიდებული (ერთფენიანი, ორფენიანი, მრავალფენიანი, ერთი ან მრავალჯერადი მომინანქრებით გამოწვა). ზემოაღნიშნულისა და სპილენძის მომინანქრების სხვა საკითხების ანალიზის საფუძველზე გადაწყდა მომინანქრების სრული ციკლის წარმართვა ერთი ან ორჯერადი დაფარვითა და გამოწვით შემდეგი ტექნოლოგიური სქემების მიხედვით [7,8].

ნახაზ 30-ში მოყვანილია მომინანქრების ტექნოლოგიური სქემა, ხოლო ცხრილ 29-ში აღწერილია ტექნოლოგიური პროცესი.



ნახ. 30. მომინანქრების ტექნოლოგიური სქემები:
ა) ერთი ფენა, ერთი გამოწვა; ბ) ორი ფენა, ორი გამოწვა

$Na_2CO_3 - SrCO_3 - BaCO_3 - H_3BO_3 - SiO_2$ სისტემაში, სპილენძის დასაფარად გამოიზნული თეორიულად ნავარაუდევია მინანქრების ექსპერიმენტული კვლევით სინთეზირებულია მინანქრები თითოეული კომპონენტის მაქსიმალური, შუალედური და მინიმალური შემცველობით.

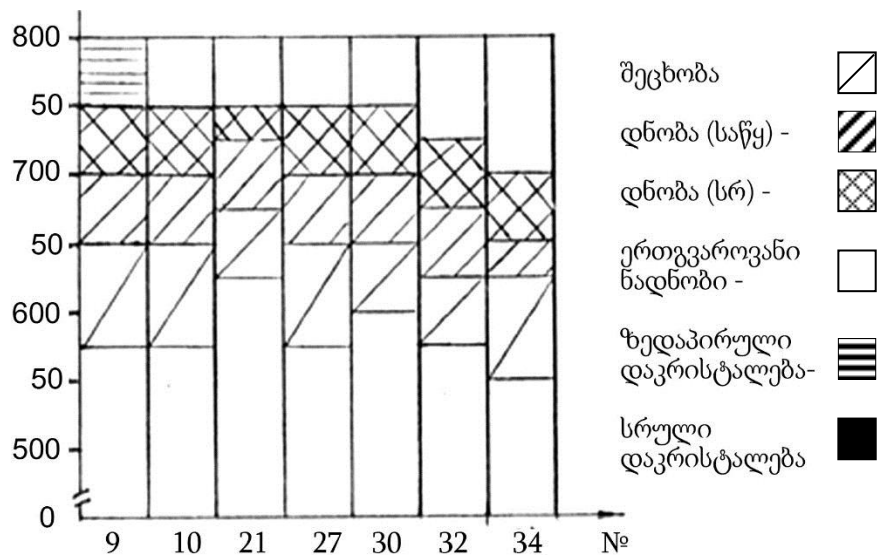
ცხრილი 29. მომინანქრების ტექნოლოგიური პროცესი

საფეხური	პროცესი
ნამზადის მომზადება	სპილენძის მექანიკური დამუშავება (ზედაპირული ფენის მოხსნა); სპილენძის ქიმიური დამუშავება (10-12%-იანი მარილმჟავას ხსნარში)
მინანქრების ფრიტის მომზადება	მინანქრის ფრიტის მექანიკური დაწვრილმანება რკინის (შემდგომი მაგნიტური სეპარაციით) და ფაიფურის ქვასანაყში, ან ფაიფურის ბურთულეებთან წისქვილში; მინანქრის ფხვნილის გატარება საცერში (№0,2-0,063 ГОСТ 6613-86) დანიშნულების-ამებრ; მინანქრის ფხვნილის რამოდენიმეჯერადი გამოვრცხვა გამოხდილი წყლით - გამჭვირვალე ნარეცხის მიღებამდე და მისი სუსპენზიის მიღება გამოხდილ წყალთან (დატანების მეთოდის შესაბამისად, შესაძლებელია თიხის ან სხვა ბუნებრივი შემკვრელების დამატება 0,2-4%-ის ფარგლებში)
დატანება	დატანება ხორციელდება სველი მეთოდით
შრობა	333 – 343K ტემპერატურაზე 10-15 წუთის ხანგრძლივობით
გამოწვა	1023 – 1073K ტემპერატურაზე 3-5 წუთის ხანგრძლივობით
მზა ნაკეთობა	გაცივება ოთახის ტემპერატურაზე გამოწვის მომენტალური შეწყვეტით გამოწვის ხანგრძლივობის გავლის შემდეგ

ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა ათეულობით შედგენილობა, რომელთა ოქსიდური შემცველობა განპირობებული იყო ინვარიანტულ წერტილთა და ინდივიდუალურ ნივთიერებათა შერწყმით. ჩვენი ვარაუდით, მინის წარმოქმნელთა შორის ის კომპოზიტები უნდა იყოს, რომელთა $f_{Si,B} > 0,333$. თუმცა, არც ის არის გამორიცხული, რომ მინის წარმოქმნა შესაძლებელი იყოს $f_{Si,B}$ -ს ნაკლები მნიშვნელობის შემთხვევაში. ექსპერიმენტის მსვლელობის დროს გამოყოფილ იქნა კონკრეტული შედგენილობის კომპოზიციები, რომლებსაც მინის წარმოქმნისადმი დიდი მიდრეკილება აქვთ და თერმული დამუშავებისას უნდა წარმოქმნან ადვილდნობადი ევტექტიკა. აღმოჩნდა, რომ საკვლევ სისტემაში ევტექტიკის უმდაბლესი ტემპერატურა $1373K$ -ს არ აღემატება.

ექსპერიმენტულად შესამოწმებელი შვიდი შედგენილობის მქონე კომპოზიციაში შემავალი ოქსიდების რაოდენობები (მას.%-ში) და კომპოზიციების კაზმების შედგენილობები ცხრილ 18, 19-შია მოყვანილი (იხ. ქვეთავი 2.4.1). მათი სინთეზი ჩატარებულია $1523+25K$ ტემპერატურაზე - მაქსიმალურ ტემპერატურაზე 1 სთ-იანი დაყოვნებით. ნაღნობის გადაცივება ხორციელდება როგორც ოთახის ტემპერატურამდე ნაღნობის ბუნებრივი გაცივებით, ისე მისი გრანულაციით წყალში. ყველა კომპოზიციაში თერმული დამუშავებისას ხდება ნაღნობის გაერთგვაროვნება, რომელიც გადაცივებისას გადადის მინისებურ მდგომარეობაში.

№9, №10, №21, №27, №30, №32 და №34 (ცხრილი 19, 20) მინანქრების ფრიტების გამოყენებით ჩატარებულია სპილენძის მომინანქრების სრული ციკლი (ცხრილ 29-ში მოყვანილი ტექნოლოგიური პროცესის მიხედვით). ყველა შემთხვევაში მიღებულია მაღალი ხარისხის მინანქრის გლუვი საფარი. მინანქრების დაკრისტალებისადმი მიდრეკილების განსაზღვრისას დადგინდა, რომ მხოლოდ №9 მინანქრის საფარი იძლევა ზედაპირული დაკრისტალების ნიშნებს და ისიც გამოწვეის ტემპერატურულ ინტერვალზე მაღალი ტემპერატურებისას (ნახ. 31).



ნახ. 31. მინანქრის ზედაპირის მდგომარეობა 773-1073K ტემპერატურულ ინტერვალში (დაყოვნება 5 წთ) თერმული დამუშავების შემდეგ

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ 1990-იანი წლებში ასეთი (მქრალი) ზედაპირების მინანქრები მეტად არიან წარმოდგენილი (როგორც მხატვრული, ისე ტექნოლოგიური გამოყენების თვალსაზრისით).

მინანქრების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების განსაზღვრის შედეგები ცხრილ 30-შია მოყვანილი, რაც სრულად ადასტურებს მათ შესაბამისობას ლითონის მომინანქრებული საფარისადმი წაყენებულ მოთხოვნებთან [4,7,8,11].

ცხრილი 30. მინანქრების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

№	მინანქრების რიგი თვისება				
	თ გ ხ კ, $\alpha \cdot 10^7$ $1/^{\circ}C$	სიმკვრივე, d , გ/სმ ³	ზედაპირული დაძაბულობა, σ , mN/მ	ტემპერა- ტურა, K ($\lg \eta = 3$ პა.წმ- ის შესაბამისი)	ტემპერა- ტურა, K, შეცხოვა/დნობა
9	109,0	3,32	275,83	1070	848/923 – 1023
10	118,5	3,19	293,33	1171	848/923 – 1023
21	106,2	2,88	270,45	1259	898/948 – 1023
27	124,2	2,92	273,54	1176	848/923 – 1023
30	116,8	3,11	272,51	1129	873/923 – 1023
32	121,9	3,12	299,94	1215	848/923 – 998
34	128,1	3,18	296,98	1151	823/923 – 973
ცნობილი [4,7,8,11]	100-140	2,5-5,0	180-350	1073-1173	823 – 923/923 – 1123

დასკვნა

1. საბაზო მინანქრის საძიებლად შერჩეულია $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ხუთკომპონენტური სისტემა. წინაპირობების გათვალისწინებით კომპოზიციების საწყის მასალებად აღებულია ხუთკომპონენტური სისტემაში მყოფი, ოქსიდური სახით გამოსახული, ორ- და სამკომპონენტური სისტემების დაბალტემპერატურული ინვარიანტული წერტილები. მათი შერწყმით მიღებულია 36 კერძო შედგენილობა.
2. მინის თეორიაში კარგად ცნობილი f_{Si} და $f_{\text{Si,B}}$ ფაქტორების მნიშვნელობათა გათვლების გათვალისწინებით გამოყოფილია კომპოზიციების ორი ჯგუფი. (I – $f_{\text{Si,B}} \geq 0,333$ -ზე, II – $f_{\text{Si,B}} < 0,333$ -ზე).
3. დნობადობის (1573K-მდე) ექსპერიმენტული შემოწმებით დადასტურდა, რომ თეორიულად ნავარაუდები მოვლენები კარგ შესაბამისობაშია ექსპერიმენტულად დადგენილებთან. ორივე ჯგუფის კომპოზიციები პროგნოზირებულ ტემპერატურულ ინტერვალში სრულად გადადის ერთგვაროვან ამორფულ მდგომარეობაში.
4. დადგინდა, რომ სავარაუდო გამინების პროცესთა წინასწარი განსაზღვრა „ექვემდებარება“ მინაწარმოქმნის თეორიის ძირითად დებულებებს, ხოლო მათი შეთავსებით შესაძლებელია მოცულობითი ექსპერიმენტული კვლევების ოდენობის ძალზე საგრძნობი შემცირება.
5. დადგენილია სპილენძსა და მინანქრის სტრუქტურულ ერთეულებს შორის შესაძლო ურთიერქმედებებისა წარმოქმნილი პრაქტიკულად ყველა სპილენძის შემცველი თერმოდინამიკურად „უცნობი“ ნაერთის ΔH_{298}° და S_{298}° . ჩატარდა რეაქციათა თერმოდინამიკური შეფასება და განისაზღვრა მათი მიმდინარეობის შესაძლებლობა.
6. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ თერმოდინამიკის გათვალისწინებით Sr-O-Cu ბმების წარმოქმნასთან შედარებით, ბევრად უფრო მოსალოდნელია B-O-Cu, Ba-O-Cu და ა.შ. ბმების არსებობა. თერმოდინამიკა უარყოფს „სპილენძი-მინანქარი“ კომპოზიტის გამყოფ ზედაპირზე სილიციდების წარმოქმნას,

ხოლო პერიოდული სისტემის მეორე ჯგუფის ელემენტთა სპილენძის მეტალიდების წარმოქმნას ადასტურებს.

7. თერმული და რენტგენოფაზური ანალიზებით დადგინდა, რომ ნავარაუდევო მოვლენები ძირითადად რეალიზდება და განისაზღვრა ტემპერატურული ინტერვალების მიხედვით თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების მიმდევრობა.

8. იწ სპექტროსკოპული კვლევით დადგინდა საკვლევ ობიექტებში მიმდინარე ზოგადი და განსხვავებული მოვლენები. სისტემაში შემავალ კომპონენტთა შორის ურთიერთქმედებათა მხრივ, ყველა კომპოზიციაში იკვეთება ერთი და იგივე თანმიდევრობა. რიგ კომპოზიციაში არ არის მიმდინარე პროცესების ტემპერატურული თანხვედრა, რაც კომპოზიციების შემადგენლობაში ოქსიდთა შემცველობების (მაქსიმალური, მინიმალური) ცვლილებებით არის გამოწვეული.

9. სინთეზირებულია სპილენძის მოსამინანქრებლად ნავარაუდევო შვიდი კომპოზიცია (№№9, 10, 21, 27, 30, 32, 34). მათ საფუძველზე ჩატარდა სპილენძის ზედაპირზე მინისებური საფარის ფორმირების სრული ციკლი. ყველა შემთხვევაში მიღებულია მაღალი ხარისხის გლუვი საფარი. დადგინდა მინანქრების რიგი ფიზიკურ-ქიმიური თვისების მნიშვნელობების ზღვრები, რაც სრულად ადასტურებს მათ შესაბამისობას სპილენძზე მინანქრის საფარების მიმართ წაყენებულ მოთხოვნილებებს.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Бреполь Э. Художественное эмалирование. Пер. с нем. – Л.: Машиностроение, 1986. 127с.
2. Большая иллюстрированная энциклопедия древностей/ Беидова Д., Дурдин Я., Кибалова Л и др. Пер. с чешск. – Прага: Артия, 1980. 496с.
3. Хускивадзе Л.З. Средневековые перегородчатые эмали из собрания Государственного музея искусств Грузии.
4. Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. и др. Технология эмали и защитных покрытий – Харьков, «ХПИ», 2003. 484с.
5. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Москва, изд. «Мир», том 1, 1971 – 560с, том 2, 1972. 871с.
6. Энциклопедия неорганических веществ, т. 1, т. 2 – Киев: Главн. ред. УСЭ, 1977. 500с.
7. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование. Москва, изд. Металлургия, 1990г. 573с.
8. გორდელაძე ვ., სარუხანიშვილი ა. მინანქარი და მომინანქრების ტექნოლოგია. თბილისი, სტუ, 2001. 239გვ.
9. Литвинова Е.И. Металл для эмалирования – М.: Металлургия, 1987 – 278с.
10. Dietzel A. Emailierung. – Berlin-New York, 1981. 420s.
11. Технология эмали и эмалирования металлов. П/р. Варгина В.В – М.: Стройизд, 1965. 316с.
12. Ходский Л.Г. Химически устойчивые стеклоэмали. Минск: Навука і тэхніка, 1991. 111с.
13. სარუხანიშვილი ა., მშვილდაძე მ., კაპანაძე მ. ფიზიკური ქიმია დამწყებთათვის. თბილისი.: სტუ, 2008. 230გვ.
14. Хенней Н.. Химия твердого тела. Москва, изд. «Мир», 1971. 223 с.
15. Кингери У.Д. Введение в керамику. Москва, изд. Литература по строительству, 1964. 534с.
16. ცინცაძე გ., სარუხანიშვილი ა. მყარი სხეულის ქიმია 1. თბილისი, სტუ, 2006, 68 გვ
17. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312с.
18. Smekal A.J. Soc. Glass Technol. 35, 411T, 1951.
19. Stanworth I.E. J. Soc. Glass Technol., 36, 217T, 1952.
20. Sun K.H. Am. Ceram. Soc. 30, 277, 1947.

21. Sun K.H., Higgins M.L. Phys. Colloid Chem, 31, 438, 1947.
22. Аппен А.А. Химия стекла. Л., «Химия», 1970. 351с.
23. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л., «Химия», 1976. 295с.
24. Матвеев М.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.Н. Расчеты по химии и технологии стекла. М.: Стройиздат, 1972. 239с.
25. Winkelmann A., Schott O. Ann. Phys. Chem, 51, 730, 1894.
26. Даувальтер А.Н. Стекло и керамика. №2, 1948 – 15-17с.
27. Gehlhoff G., Thomas M. Z. Tech. Physik, 6, 544, 1925, 7, 105, 1926.
28. Gilard P., Dubrul L. Verree et silicates Ind., 9, 25, 50, 1938.
29. Gilard P., Dubrul L. J. Soc. Techn. 21, 476, 1937.
30. Higgins M.L. Opt. Soc. Amer., 30, 420, 495, 514, 1940.
31. Higgins M.L., Sun K.H. J. Am. Cer. Soc. 26, 4, 1943.
32. Higgins M.L., Sun K.H. J. Am. Cer. Soc. 38, 172, 1955.
33. Blau H.H. J. Soc. Glass Techn. 35, 304, 1951.
34. Kumar S. V Cong. on Glass, N-Y, V. 26.
35. Демкина Л.И, ДАН СССР, 58, 807, 1947.
36. Демкина Л.И, ОПМ, №2, 1957 – 13-15с.
37. Голеус В.І. Математичне моделювання застосування ЕОМ в хімічні технології. Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003 – 103с.
38. Голеус В.И. Проектирование составов эмали с заданным комплексом свойств. Инф. вестн. №2. Харьков, ОО «УАЭ», - 20-35.
39. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии – М.: Химия, 1985. 448с.
40. Эмали силикатные (фриты), техн. условия ГОСТ 24405-80. М.: ГКпост. ИС, 1981, с. 13.
41. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М., Мир, 2006, 228с.
42. Справочник по производству стекла, т. 2. П/р И. Китайгородского и С. Сильвестровича. М., Госстройиздат, 1963, - с. 130-202.
43. Химическая энциклопедия, 1-5 томы: гл. ред.. Кнунянц И.Д. М., Советск. энц., 1990.
44. Термические константы веществ. Вып. IX, п/р Глушко В.П. М., ВНИИТИ, ВТ, 1973.
45. Безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск. Наука и техника, 1968, 451с.

46. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л., Наука, 1988.
47. Mazurin D.V. et al. Handbook of Glass Data. Part A-E. Amsterdam, Elsevier, 1983-1994.
48. Химическая технология стекла и ситаллов. П/р Павлушкина Н.М. М., Стройиздат, 1983, с. 432.
49. Тыкачинский И.Д., Афанасьев А.Н. Бюлл. ГИС №2, 1958.
50. Рена А.Г. ЖПХ №11, 1954.
51. Мазелев Л.Я. Боратные стекла. Минск, Наука и техника, 1958.
52. კობიაშვილი ქ. „Na₂O-BaO-B₂O₃-SiO₂“ სისტემის რიგ კომპოზიციაში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების თერმოდინამიკური ანალიზი. დოქტ. აკად. ხარ. მოსაპოვებლად წარდგ. დისერტ. თბ., სტუ, 2013წ. -165გვ.
53. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. I-IV. М., Наука, 1965-1977.
54. Эйгель В. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962, с. 406-592.
55. Будников П.П., Матвеев М.А. //ДАН СССР, 107, №4, 1956, с. 547.
56. Матвеев М.А. Тр. Моск. хим-техн. ин-та им. Д.И. Менделеева, вып. 24, 1957, с. 86-89.
57. Branisky A.//Zement-Kalk-Gips. 10, №10, 1957, p.73.
58. Глушакова В.Б., Келер Э.К.//Ж. прикл. хим. 30, 1957, с. 517.
59. Сарухანიшвили А.В., Бибилайшвили Д.П. К вопросу о термодинамике процессов получения эмалей. Сб. мат. III межд. конф. хим. и химич. технол., Ереван, ИОНХ, 2013, с. 80-82.
60. Doroghue J.D., Hubbard D.// J. Res. Nat. Bur. Stand., 27, 1941, pp. 371-399.
61. Воларович М.П., Леонтьева А.А. // Докл. АН СССР, Н., 1939, с. 252.
62. Cousen A., Turner W.E.S.//Glastechnische Berichte, 6, 1928, pp. 393-410.
63. Cousen A., Turner W.E.S.//J. Soc. Glass Techn., 12, 1928, -pp. 169-190.
64. Creig J.W.// Am. J. Sci., Ser. 5, 13, 1927, pp. 138-140.
65. Moreg G.W. // Am. Mineralogist, 22, 1937, p. 37.
66. Касымова С.С., Мимоков Е.М., Петровский Г.Т. Стронций в стекле. Л., Стройиздат, 1978, - 209с.
67. Chenot C.F.// J. Amer. Cer. Soc. 50, 2, 1967, -p.117.
68. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. Л., Стройиздат, 1978, -200с.

69. Appendino P., Appendino-Montorsi M.// Annali di clinica, 1969, v. 59, №8-9, pp. 806-816.
70. Brusic A., Appentino P.//Ricer. Sel., 35, №1, 1966, p. 369.
71. Turnbull D., Cohen M.H. J. Chem. Phys., 29, 1958, -1049.
72. Turnbull D., Cohen M.H. In "Modero Aspects of the Vitreous State", v. 1, London, Ed. Mackenzie S.D., 1960, pp. 38-62.
73. Кузнецов В.А. Кристаллы и кристаллизация. М., ТТЛ, 1954, 412с.
74. Филипович В.Н. О связи между структурами расплава. Стекла и продукты кристаллизации. В кн. Стеклообразное состояние. М-Л., Наука, 1965, с. 38-44.
75. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 1. Двойные системы. М-Л., Наука, 1965, 548с.
76. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 3. Тройные системы. Л., Наука, 1972, 448с.
77. Pat. USA 6645285. Pentoncorp., Brodtkin D., Panzeza C., Panzeza P. Machinable glass-ceramics. II.II.2003.
78. Glaskeramische Zusammensetzung und keramischer Korper mit der Zusammensetzung. Germ. Siemens. A.G. Dernosek O., Wersing W. №10228577.8, 22.01.2004.
79. Носенко А.В., Голуес В.И. и др. О повышении жаростойкости стеклокерамики, синтезированной на основе бариевообратных стекол. Сборник, К., ВАТ «УкрНДвогнестривів», 2003, с. 163-167.
80. Imaoka M. "Advances in Glass Technology". Techn. Pap VI Intern. Congress Glass, N-Y, 1966, -p. 149.
81. Мазурин О.В. и др. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справ., вып. II и III. Л., Наука, 1975 и 1977, -632с и 488с.
82. სარუხანიშვილი ა., ბიბილეიშვილი დ., კობიაშვილი ჯ. $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სისტემაში შემავალ რიგ ნაერთთა თერმოდინამიკური პარამეტრების დადგენა. საერთო სამ.-პრაქტ. კონფერენციის შრომები. ქუთაისი, 2013, გვ. 340-342.
83. სარუხანიშვილი ა., ბიბილეიშვილი დ., კობიაშვილი ჯ. ბარიუმის რიგი ბორატების და -ის დადგენა ანალოგიის მეთოდით. საქ. ქიმ. ჟურნალი 13, №1, 2013.
84. სარუხანიშვილი ა., ბიბილეიშვილი დ., კობიაშვილი ჯ. ბარიუმის შემცველი რიგი სილიკატების და -ის დადგენის გრაფიკული და საანგარიშო ხერხები. სტუ-ს შრომები, №2(488), 2013.
85. Саруханишвили А., Бибилеишвили Д., Андгуладзе Н., Кобиашвили К. Термодинамическая и петрохимическая оценка поведения ряда

- композиций системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при термической обработке, изд. ГНАН (серия химия), 39, №3-4, 2013.
86. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. т.1, М., Наука, 1979, с. 5-8.
 87. სარუხანიშვილი ა. მიწის მიღების თეორიული საფუძვლები. თბ., თსუ, 1988, 152გვ.
 88. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения, 1 и 2 т., Мир, 1988, 555с и 334с.
 89. Кингери У.Д. Введение в кристаллохимию. М., Госхимиздат, 1948, -120с.
 90. Эванс Р. Введение в кристаллохимию. М., Госхимиздат, 1948, -131с.
 91. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., АН СССР, 1961, -62с.
 92. Брэгг У.Л., Кланрибург Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М., Мир, 1967, -390с.
 93. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М., Мир, 1967, -527с.
 94. Либа Ф. Структурная химия силикатов. М., Мир, 1988, -410с.
 95. Кондратьева В.В. Рентгенометрический определитель боратов. Л., 1969, -248с.
 96. Tennyson Ch. Fortschr. Miner, 41, 1963, -64р.
 97. Мюллер Р.Л. Химия твердого стекла и стеклообразное состояние. В кн. Химия твердого стекла, Л., ЛУ, 1965, с. 9-63.
 98. Мазурин О.В. Стеклование. Л., Наука, 1986, -160с.
 99. Штейнберг Ю.Г., Тюрин Э.Ю. Стекловидные покрытия для керамики. Л., Стройиздат, 1989, -193с.
 100. Термические константы веществ. П/н.р. Глушко В.П М., АН СССР, вып. 1-X, 1965-1981.
 101. Iokokawa Narumi. Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds. J. Nat. Chem. Lab. Japan, v. 83, spec. iss., 1988, pp. 27-121.
 102. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1986, -407с.
 103. სარუხანიშვილი ა., გოგიშვილი ა., გორდელაძე ვ., ერისთავი დ. ჯიბსის თავისუფალი ენერგიის მინიმუმაციის მეთოდი. თბ., სტუ, 2007.81გვ.
 104. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., Химия, 1975, -536с.
 105. Карпов И.К. и др. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., Наука, 1968, 144с.

106. Булах А.Г. Методы термохимии в минералогии. Л., Недра, 1974, -184с.
107. Саруханишвили А.В., Мацаберидзе Э.Л. Метод расчета стандартных мольных значений термодинамических свойств безводных силикатов. Сб. мат. II Межд. конфер. по химии. Е., ИОНХ МАНРА, 2010, с. 21-25.
108. Саруханишвили А.В., Рачвелишвили Н.Дж., Горделадзе В.Г. Использование метода аддитивной системы структурных ингредиентов для расчета стандартных мольных значений термодинамических параметров ряда боратов. Хим. журн. Грузии, №11(2), Тбилиси, 2011, с. 164-167.
109. სარუხანიშვილი ა., მშვილდაძე მ., კაპანაძე მ. ფიზიკური ქიმია დამწყებთათვის. თბილისი, სტუ, 2008, 230გვ.
110. Paulik F., Paulik Y., Erday L. Derivatography Complex Method in Thermal Analyses// Talanta Rev., v. B, 1966, p. 1405-1430.
111. მაჩალაძე თ. თერმული ანალიზი. თბ., სტუ, 2006. 283გვ.
112. Фекличев В.Г. Диагностические спектры минералов. М., Недра, 1977 – 288с.
113. Справочник по производству стекла, т. 2. М., Госстройиздат, 1968, с. 130-202.
114. Горшков В.С. и др. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высш. шк., 1981 – 334 с.
115. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М., Металлургия, 1975. 424с.
116. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Геологиздат, 1957. 868с.
117. Powder Diffraction File. Inorganic phases. ICPOS, USA, 1985.
118. Лазарев Л.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 348с.
119. Кондратьева В.В. Рентгенометрический определитель боратов. Л., Недра, 1969, 248с.
120. Медведев Е.Ф., Комаровская Л.Ш. Изучение фазового состава борной кислоты как компонента стекольной шихты методом ИК-спектроскопии. Стекло и керамика, №2, 2007, с. 8-12.
121. Медведев Е.Ф. Особенности инфракрасного спектрального анализа шихты, содержащей борную и кремниевую кислоты// Стекло и керамика, №4, 2007, с. 7-11.
122. Appen A., Gan-Fu-Si. Scientia Silica, 12, №9, 1963 p. 1355.

123. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Киев. Наук. думка, 1988 – 197с.
124. Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури. М.-Л., Стройиздат, 1967, - с. 128.
125. მაცაბერიძე ე. მულტიმინერალურ სისტემებში სილიკატებისა და მინის წარმოქმნის შესაფასებლად თერმოდინამიკურ მონაცემთა ბაზის შექმნა. დისერტაც. დოქტ. აკად. ხარ. მოსაპოვებლად. სტუ, 2011, – გვ. 118, დანართი 1-4.
126. მახვილაძე თ. ბრძმედის ნაყარი წიდისა და მისი მონაწილეობით რთულ სილიკატურ სისტემებში გახურებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების შესწავლა. დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამ. ხარისხის მოსაპოვებლად. ფიზ. და ორგან. ქიმიის ინსტიტუტი. თბილისი, 2004, გვ. 130.
127. ჯინჭარაძე დ. რიგი წყალშემცვლელი ალუმინსილიკატების Na_2CO_3 -თან მაღალტემპერატურული ურთიერთქმედების ფიზიკურ-ქიმიური შეფასება. ფიზ. და ორგან. ქიმიის ინსტიტუტი. თბილისი, 2006, გვ. 112.
128. ნიკოლეიშვილი ე. „Slime- SiO_2 - CaCO_3 - Na_2CO_3 ფსევდოოთხმაგი სისტემის რიგი კომპოზიციების მაღალტემპერატურული ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების შესწავლა“. ფიზ. და ორგან. ქიმიის ინსტიტუტი. თბილისი, 2005, გვ. 130.
129. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных минералов. Л., Недра, 1979, 168с.
130. Свойства неорганических соединений. Справочник. Ефимов А.С., Химия, 1983, с. 226-280.
131. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л., Химия, 1977, 390с.
132. Краткий справочник физико-химических величин. Л., Химия, 1983, с. 72-91.
133. Гвелесиани Г.Е., Багдавадзе Д.Н. Расчетные методы определения термодинамических функций неорганических веществ. Тб., «Универсал», 2006, 128с.
134. Chemicke tabulky anorganickikh sloucenin. F. Brezura adr. Praha, SNTL-NTL, 1986, 388s.
135. Ахметов Б.Р., Новиченко Ю.П., Чуприн В.И. Физическая и коллоидная химия. Л., Химия, 1986, 320с.
136. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. П/р А.Г. Власова. Л.-д., Химия, 1970, 344с.
137. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 181-271.

138. Павлушкин Н.М., Сенторин Г.Г., Ходаковская Р.Н. Практикум по технологии стекла и ситаллов. М., Изд. по литературе и строительству. 1970, 512с.
139. Варгин В.В. Эмалирование металлических изделий. Ленинград, Машиностроение, 1972, 495с.
140. გორდელაძე ვ., სარუხანიშვილია. კონტროლის მეთოდები და საშუალებები მინანქრის და მომინანქრების ტექნოლოგიაში. თბილისი, სტუ, 2013, 52გვ.
141. სარუხანიშვილია., გორდელაძე ვ. არალითონური არაორგანული კომპოზიტების მიღებაში რიგი კომპლექსური ნედლეულის გამოყენების თეორია და პრაქტიკა. მონოგრაფია, თბილისი, სტუ, 2009, 170 გვ.
142. გორდელაძე ვ., სარუხანიშვილი ა. კონტროლის მეთოდები და საშუალებები მინანქრისა და მომინანქრების ტექნოლოგიაში. დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი, 2013, 52 გვ.
143. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974, - 214с.
144. Иоффе В.Я. Технология и эмалирование бытовой газовой и электрической аппаратуры// Стекло и керамика, №8, 1993, -с. 25-27.
145. Иоффе В.Я., Загуральский М.Т. Низкотемпературная бескобальтовая и бесфтористая щелочестойкая грунтовая эмаль. Технологический реферат. сер. 1, - вып. 4, Кишинев: Гос. ун-т Молдовы, 1997, с. 44-47.
146. Патент 202136. Россия. В.Я. Иоффе, Л.В. Волошина, Д.Ф. Ушаков - №483962/33. Заявл. 12.90., опубл. 30.09.94 – БИН№18.
147. Ященко Е.А., Зубехин А.П., Непомнящев А.А. Защита меди от высокотемпературной коррозии// Стекло и керамика, №9, 1999, с. 28-30.
148. Журавлев Г.И. Химия и технология термических неорганических покрытий – Л., Химия, 1975, 199с.